

SERIE A, N° 4009

N° D'ORDRE : 4860

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

MARIE - THERESE TRAMBOUZE née CHARTON

1^{ère} THESE - " CONTRIBUTION A L'ETUDE CINETIQUE DE LA DECOM-
POSITION ENDOTHERMIQUE D'UN SOLIDE PULVERULENT ".

2^{ème} THESE - PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le

22 MAR 1963
1963

devant la Commission d'Examen.

MM. LAFFITTE

Président

BENARD
SOUCHAY

} Examinateurs

SERIE A, N° 4009

N° D'ORDRE : 4860

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

MARIE - THERÈSE TRAMBOUZE née CHARTON

1^{ère} THÈSE - " CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION ENDOTHERMIQUE D'UN SOLIDE PULVÉRENT ".

2^{ème} THÈSE - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'Examen.

MM. LAFFITTE

Président

BENARD
SOUCHAY

} Examinateurs





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Je prie Monsieur le Professeur LAFFITTE de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir permis d'entreprendre et de mener à bien ce travail, et je lui suis très reconnaissante de l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Je remercie Monsieur le Professeur BENARD et Monsieur le Professeur SOUCHAY de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membres du Jury.

Je tiens à remercier Monsieur B. IMELIK, Maître de recherches au C.N.R.S., pour l'aide et les conseils dont il m'a fait profiter.

Je suis reconnaissante également à tous mes camarades et au personnel du laboratoire de l'aide qu'ils m'ont apportée, et de la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION ENDOTHERMIQUE D'UN SOLIDE MINERAL PULVERULENT

- INTRODUCTION

- A. PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I p. 5

- B. PARTIE THEORIQUE

1) Cinétique chimique

Chapitre II p. 27

2) Transfert de Chaleur + Cinétique chimique

Chapitre III p. 38

3) Transfert de Masse + Cinétique chimique

Chapitre IV p. 61

- DISCUSSION GENERALE

- BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

La décomposition thermique des solides est souvent utilisée comme méthode de préparation, soit directe, soit intermédiaire de produits industriels divers : métaux réfractaires, catalyseurs, desséchants. Des réactions de solide impliquant la libération d'un produit volatil (solide I $\rightarrow$ solide II + gaz) jouent donc un rôle important dans l'industrie (1). Aussi, si nous joignons à ces considérations d'ordre pratique, l'intérêt purement formel d'une étude cinétique pour un système hétérogène de cette forme, nous comprendrons le nombre important d'études relatives à ce sujet : en particulier, la décomposition du carbonate de calcium étant souvent prise comme exemple classique (2), il lui a été, et lui est encore dévolu, un nombre de travaux assez considérable (3 à 10).

Malheureusement les réactions chimiques comportant un changement de phase peuvent être d'une grande complexité. En effet, à toutes les difficultés rencontrées dans l'étude cinétique des réactions homogènes, s'ajoutent des complications spécifiques à la création d'une nouvelle phase et à la réaction dite d'interface. Cependant il a été présenté, par exemple dans le livre fondamental de GARNER (11), des études théoriques valables supposant comme dans toute cinétique chimique classique, des conditions idéales c'est-à-dire supposant une température constante dans le temps et dans l'espace et des concentrations constantes dans l'espace pour chaque phase étudiée. Aussi, si l'on considère les nombreuses contradictions apparentes des résultats obtenus concernant une même décomposition de solide (31, 2 à 10), sans doute peut-on les attribuer aux perturbations apportées par les processus physiques inhérents à la réaction chimique et dont les plus importants sont le transfert du produit gazeux résultant de la décomposition et la propagation de la chaleur (12).

Que la vitesse observée du processus de décomposition soit déterminée par l'interdépendance de celles du transfert de masse, du transfert de chaleur et de la réaction chimique est une idée qui a depuis longtemps été formulée. Aussi, dès les premiers travaux concernant les décompositions, emploie-t-on les termes dits "d'impédance" et "d'autorefroidissement" relatifs aux perturbations susceptibles d'être apportées par ces deux phénomènes de transfert (13 à 16). Cependant, à notre connaissance, il n'existe aucune étude satisfaisante concernant ces problèmes.

Aussi, nous nous sommes proposés au cours de ce travail, initialement entrepris, sur la cinétique de décomposition d'un carbonate basique hydraté de nickel (17) (produit utilisé dans ce laboratoire pour l'obtention d'un catalyseur dont l'activité était en cours d'étude (18)), d'envisager et de délimiter si possible l'influence des phénomènes dits "perturbateurs" de transfert de masse et de chaleur sur une cinétique de décomposition endothermique de solide non organique.

Notre exposé comportera ainsi 2 parties principales : l'une expérimentale, l'autre théorique, cette dernière présentant trois subdivisions.

A. **ETUDE EXPERIMENTALE** : par méthode thermogravimétrique qui nous conduira aux considérations théoriques suivantes.

B. **ETUDES THEORIQUES** :

- 1) **Etude sur la cinétique chimique proprement dite** : en supposant négligeable l'influence des phénomènes physiques perturbateurs. Partie qui comportera des considérations sur la *difficulté d'interprétation* des courbes expérimentales, et sur *l'influence de l'hétérogénéité des poudres étudiées*.
- 2) **Etude du rôle possible du transfert de chaleur** dans la détermination de la cinétique apparente de décomposition, en supposant négligeable l'influence du processus de transfert de masse. Il ne sera considéré, étant donnée la difficulté du problème, que les transferts de chaleur s'effectuant à l'intérieur même du solide.
- 3) **Etude du rôle possible du transfert de masse** : en supposant négligeables les perturbations susceptibles d'être apportées par le transfert de chaleur.

CHAPITRE I

A. ETUDE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION. METHODE ET APPAREILLAGE

INTRODUCTION

Depuis quelques années l'étude des catalyseurs a beaucoup évolué, et de nombreux chercheurs (19) ont signalé la nécessité d'une connaissance approfondie de la chimie préparatrice des masses de contact. Les propriétés catalytiques d'un corps étant conditionnées par son obtention, il fallait s'attacher à l'étude de l'évolution des phases, de leur interface et des propriétés de cette dernière, lors du processus préparatoire. En d'autres termes, il était conseillé de suivre les transformations subies par le solide tout le long de son procédé de fabrication.

C'est dans cet esprit qu'il nous avait été initialement proposé l'étude de la cinétique de décomposition d'un carbonate basique hydraté de nickel. Comme nous l'avons déjà signalé, la dissociation de ce corps était utilisée dans ce laboratoire, en vue de la préparation d'un oxyde de nickel dont les propriétés catalytiques étaient alors, en cours d'étude (18). Nous devons ainsi compléter le travail de ROSSETTI (17), qui avait auparavant déterminé les caractéristiques : composition chimique, structure et texture de ce carbonate, ainsi que leurs évolutions lors de la décomposition thermique effectuée selon quatre modes différents de chauffage.

PROCEDE D'ETUDE.

Généralement, les données cinétiques expérimentales sont présentées sous forme de courbes isothermes représentatives de la fraction décomposée α en fonction du temps t , les lois théoriques proposées étant le plus souvent exprimées par une fonction $\alpha = f(t)$ (11). Avec une température de four, fonction linéaire du temps, il est possible de déterminer, en faisant varier la vitesse de chauffe, les produits intermédiaires susceptibles de se former lors de la décomposition : c'est le principe même de l'analyse thermique simple qui a été très étudiée par exemple par DUVAL (20) et de l'analyse thermique différentielle. L'étude cinétique proprement dite est par contre réalisée en chauffe isotherme. En effet, le chauffage progressif, quoique très utile pour la détermination des domaines de température valables pour l'étude expérimentale, et surtout pour la détection des produits intermédiaires de la réaction, ne permet cependant pas de connaître d'une manière certaine, toutes les données cinétiques recherchées. Il nous faut pourtant citer quelques travaux comme ceux de BERNARD (21) et autres auteurs (7), dont l'idée directrice est le remplacement de l'étude systématique d'un réseau d'isothermes de décomposition par l'interprétation d'une isotherme unique et d'une courbe correspondant à une dissociation conduite en montée linéaire de température du four. En retenant le fait que cette dernière méthode est susceptible d'apporter des renseignements précieux concernant la réaction, il nous semble cependant préférable, étant donnée l'ambiguïté inhérente à

l'interprétation d'une seule courbe expérimentale, d'utiliser le procédé habituel comportant le dépouillement systématique d'un faisceau d'isothermes de décomposition. Le domaine de température valable pour cette étude étant simplement indiqué préalablement à l'aide d'un chauffage progressif.

METHODE EXPERIMENTALE UTILISEE POUR SUIVRE LA DECOMPOSITION : THERMOGRAVIMETRIE.

La dissociation des hydrates et des carbonates, entraînant une perte de poids par libération de produits volatils, une méthode thermogravimétrique, semble à priori, tout à fait désignée pour suivre l'évolution du processus c'est-à-dire pour déterminer les variations de la fraction décomposée en fonction du temps pour diverses températures. L'emploi de la thermogravimétrie, dans l'étude de l'évolution de phénomènes comportant des variations de poids, remonte à de nombreuses années et a été très souvent et diversement utilisée (22 à 24). Cependant, ce n'est véritablement que dans ces dernières années, que ce procédé d'étude a pris une importance grandissante, en permettant, grâce au développement et au perfectionnement des servo-mécanismes électroniques, des mesures rapides, précises et automatiques. Depuis la présentation de la première thermobalance qui fut construite par K. HONDA (25) au Japon, et par GUICHARD (26) en France, bien des améliorations ont été apportées, et des dispositifs souvent ingénieux ont été proposés : l'amélioration la plus intéressante étant sans aucun doute, la possibilité " d'enregistrement continu " des pertes ou des augmentations du poids. Nous ne redonnerons pas ici toute la bibliographie concernant à la fois l'historique des thermobalances, leur nombre et leur variété ainsi que la multiplicité de leurs applications, diverses revues ayant été récemment présentées sur ce sujet. Nous rappellerons simplement, entre autres publications, (27), le livre bien connu de DUVAL : " Analyse Minérale thermogravimétrique " (20), l'article de S. GORDON et C. CAMPBELL (28), celui de GUIOCHON (28), ainsi que celui encore plus récent de L. JACQUE (29), sans oublier la thèse de GOTTON (30), et celle de E.P. HYATT (31).

APPAREILLAGE.

1) Thermobalance Eyraud

Pour notre étude, nous disposons d'une thermobalance à rééquilibrage magnétique et à enregistrement continu, mise au point par Charles et Yvan EYRAUD, construite par UGINE, et dont le principe et la description ont été donnés notamment par GOTTON (30), et tout récemment encore indiqués brièvement dans l'article précédemment cité de JACQUE (29), schéma simplifié (fig. 1).

Pour une lecture plus rapide des enregistrements obtenus, nous avons travaillé, dans la région pratiquement linéaire de la courbe d'étalonnage. Nous avons ainsi été amenés à incorporer à notre enregistreur potentiomètre Speedomax M.E.C.I. de cinq millivolts, non seulement un diviseur de tension, mais un changement de zéro. Nous avons toujours utilisé une nacelle cylindrique en verre pyrex, d'environ 1 cm^2 de section. Nous avons travaillé généralement avec des prises initiales de carbonate correspondant à une perte totale en produits volatils d'environ 100 milligrammes, la variation potentiométrique correspondante couvrant approximativement l'échelle de

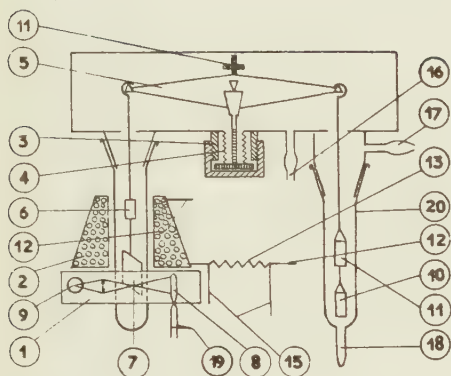


Schéma de principe

1. Boîte à lumière.
2. Bobine.
3. Rampe hélicoïdale.
4. Paroi plissée métallique.
5. Fléau.
6. Noyau de fer sans hystérésis.
7. Volet.
8. Cellule photoélectrique.
9. Source lumineuse.
10. Echantillon.
11. Masselotte.
12. Vers l'amplificateur.
13. Chute ohmique.
14. Tare.
15. Vers l'enregistreur.
- 16, 17, 18. Prise de vide.

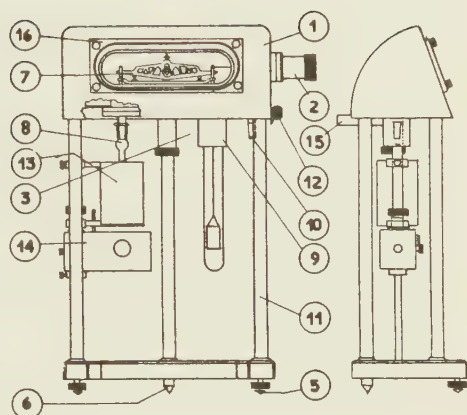


Figure 1

Réalisation pratique

1. Coffre à vide.
2. Commande de manipulation de poids.
3. Commande de relevage du fléau.
4. Base.
5. Socle réglable.
6. Socle fixe.
7. Fléau.
8. Ajustage du système de compensation.
9. Ajustage d'analyse.
10. Rodage vide.
11. Colonne.
12. Valve de fuite réglable.
13. Bobine.
14. Boîte à lumière.
15. Prise de vide.
16. Hublot.

notre enregistrement. La précision des mesures, limitée par des phénomènes occasionnels d'origine électrique et électrostatique (32) (oscillations entretenues, attirance de la suspension par les parois du tube protecteur) que nous n'avons malgré divers essais infructueux, jamais pu éliminer complètement, ne peut être estimée, en toute rigueur inférieure à 3 %.

2) Dispositifs de chauffe

1. Four.

Le four opératoire était celui livré avec la balance.

Le gradient longitudinal de température a été diminué en interposant entre le tube et le four, une jaquette en aluminium épaisse d'environ 2 mm :

a) d'une part la conductivité de ce métal étant très grande, à la sortie de la plaque, les lignes de courant thermique lui sont pratiquement normales et celle-ci présente ainsi une surface presque exactement isotherme (33).

b) d'autre part la présence de ce cylindre métallique contribue à diminuer les courants de convection susceptibles de prendre naissance dans la jaquette d'air comprise entre le four et le tube opératoire.

Rappelons qu'il est très important que le gradient longitudinal de température soit pour une certaine région pratiquement négligeable, car étant donné le mode de fonctionnement de l'appareil, le creuset se déplace au cours de l'expérience d'une distance pouvant atteindre la longueur de l'image du filament S, projetée sur le volet, soit environ 7 mm (fig. 1). Nous avons donc considéré les variations de la température le long de l'axe du système et nous avons étudié la longueur de la suspension afin de placer la coupelle au maximum de la courbe ainsi déterminée. La température encore homogénéisée par l'utilisation au cours des expériences d'un courant ascendant d'azote, variait très peu axialement dans cette région : soit au maximum de 1° C pour 2 cm.

2. Thermocouple :

Le thermocouple de lecture était placé au centre du système et très près du godet. Nous avons abandonné l'idée proposée (34) de le plonger à l'intérieur même du solide en décomposition : les fils électriques étaient très gênants lors de l'utilisation des plateaux d'anhydride phosphorique, et de plus nous craignons une action catalytique possible de la soudure métallique.

Le thermocouple utilisé était un couple chromel-alumel, dont nous avons maintenu au cours de toute mesure la soudure froide dans la glace fondante. La sortie des fils hors du tube opératoire était assurée à l'aide de deux tiges en tungstène soudées au verre. La qualité des contacts ainsi établis, a été vérifiée, dans les conditions d'utilisation du thermocouple, en contrôlant les indications données par ce dernier, pour la glace fondante et l'eau bouillante.

Notons de plus, qu'à l'entrée de l'enregistreur, nous avons adapté un petit moteur qui, en tournant, inversait les contacts électriques et nous permettait de relever toutes les dix minutes la différence de potentiel développée aux bornes du thermocouple de mesure. Nous obtenions ainsi sur un même enregistrement, les pertes de poids et la température du gaz autour du creuset.

3. Régulation :

La régulation du four, commandée par un autre thermocouple chromel-alumel situé à la hauteur du creuset, mais à l'extérieur du tube opératoire (entre la paroi de ce dernier et le four) était assurée par un enregistreur potentiomètre Phillips P.R. 2.200 A avec dispositif de régulation à deux paliers. Nous procédions selon le principe de chauffage du "tout ou peu" et avons ainsi obtenu une température pratiquement constante, variant tout au plus de $\pm 1^\circ \text{C}$, pour une lecture de 300°C . Les montées linéaires de température étaient effectuées grâce au programmeur Phillips de type P.R. 7.211, adaptable au potentiomètre enregistreur précédent.

4. Etude de la mise rapide en température du système :

Un problème s'est rapidement posé lors des études préliminaires : celui de l'obtention dans le délai le plus bref, d'une température constante pour le milieu dans lequel est plongé le solide. En effet, le plus souvent, la réaction commence avant l'atteinte de l'équilibre thermique, de telle sorte que les débuts de courbes enregistrées, représentatifs des variations de poids en fonction du temps, sont inutilisables pour une étude cinétique, la décomposition ne s'effectuant pas alors en chauffe isotherme et étant étroitement dépendante de la rapidité des échanges thermiques. La vitesse de réaction augmentant avec la température, plus cette dernière sera élevée, plus l'inconvénient signalé précédemment deviendra prépondérant; le produit étant en majeure partie décomposé, avant l'atteinte d'une stabilité thermique.

Ce problème a ainsi intéressé bien des chercheurs qui ont proposé diverses solutions dont la meilleure est certainement d'opérer dans des circonstances telles que la décomposition ne puisse se produire tant que l'équilibre thermique n'est pas atteint. Malheureusement ceci n'est possible que pour des réactions équilibrées et facile que pour des décompositions aux conditions d'équilibre aisément réalisables. C'est ainsi qu'en maintenant dans l'enceinte d'une balance Mac-Bain jusqu'à l'atteinte d'une stabilité thermique, une pression de gaz carbonique correspondant à la pression atmosphérique que WINSOR et ses Collaborateurs (4) étudièrent sans difficulté la décomposition sous vide du carbonate de calcium (sitôt l'équilibre thermique établi, ils pompaient rapidement le gaz carbonique).

Nous avons considéré notre problème, et nous l'avons résolu en réglant le four à une température supérieure à celle désirée, et en le montant ensuite brusquement à la hauteur de la coupelle. Nous avons ainsi par une "série d'opérations à blanc" établi un programme de préchauffement du four pour chaque température voulue pour la décomposition : un préchauffage trop élevé peut, étant donnée l'inertie thermique du système, causer un pic de température avant la stabilisation.

Notons cependant, que ceci nous a permis de réduire mais non de supprimer, les portions de courbe inutilisables pour l'étude cinétique.

3) Courant gazeux. Débitmètre

Nous avons effectué toutes nos expériences sous pression atmosphérique, et sous courant soit d'azote, soit de gaz carbonique, ou soit d'azote ou gaz carbonique saturés de vapeur d'eau à diverses températures.

Le courant gazeux qui, avant son entrée dans le tube opératoire,

traversait une batterie de desséchants remplis d'anhydride phosphorique, suivis par un débitmètre à capillaire (étalonné à l'aide d'un compteur à gaz), était toujours dirigé dans le sens ascendant.

La constance du débit d'azote "R", dont la pureté chimique était de 99,9%, était assurée par un double mano-détendeur suivi d'un robinet à pointeau. Le débit de gaz carbonique provenant de la sublimation de carboglace, était régulé simplement grâce à un tube en T plongeant légèrement dans un récipient à acide sulfurique ouvert à l'air libre. Le courant d'azote saturé de vapeur d'eau était obtenu en faisant circuler l'azote R dans un ballon maintenu à température constante et contenant de l'eau distillée. Les tubulures auxiliaires entre ce récipient et le tube opératoire ainsi que l'extrémité inférieure de celui-ci jusqu'à son entrée dans le four, étaient surchauffées par rapport au ballon à l'aide d'un cordon chauffant.

Le débit réalisé pour tous les courants gazeux utilisés était d'environ 10 l/h.

CORPS ETUDIE.

Le corps dont il nous était proposé d'étudier la cinétique de décomposition, à l'aide du dispositif ainsi décrit, était un carbonate basique et hydraté de nickel vendu dans le commerce et désigné Carbonate C par ROSSETTI (17).

C'est un produit se présentant sous l'aspect d'une micropoudre verdâtre et dont les caractéristiques ont été déjà données par cet auteur (17).

II. ETUDES CINETIQUES

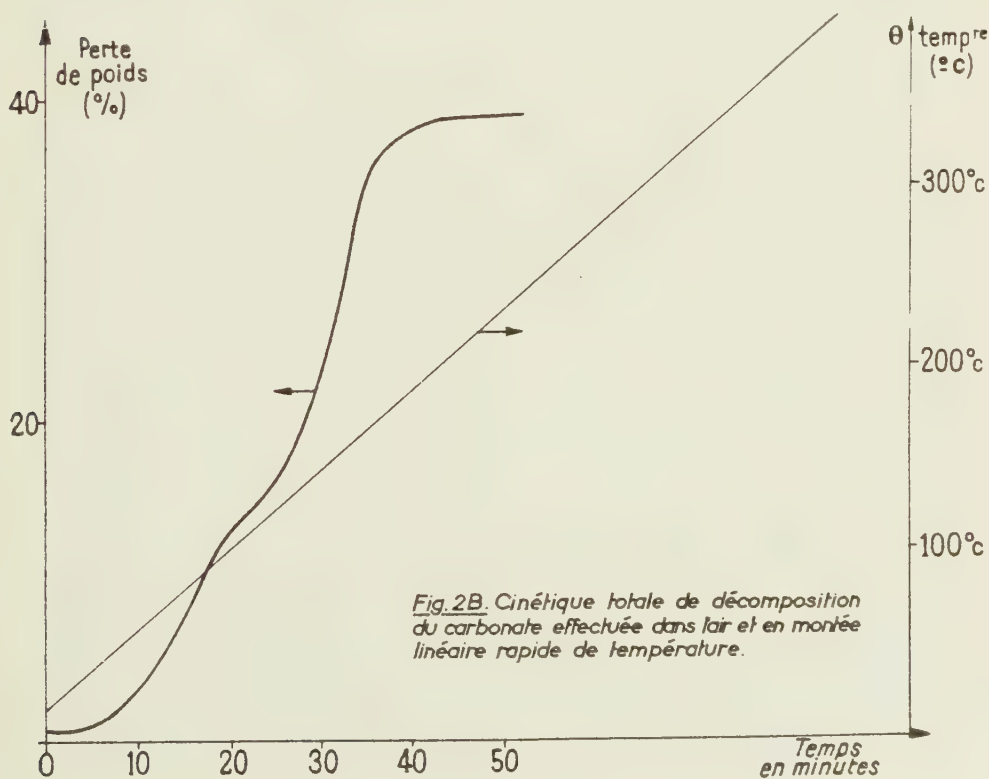
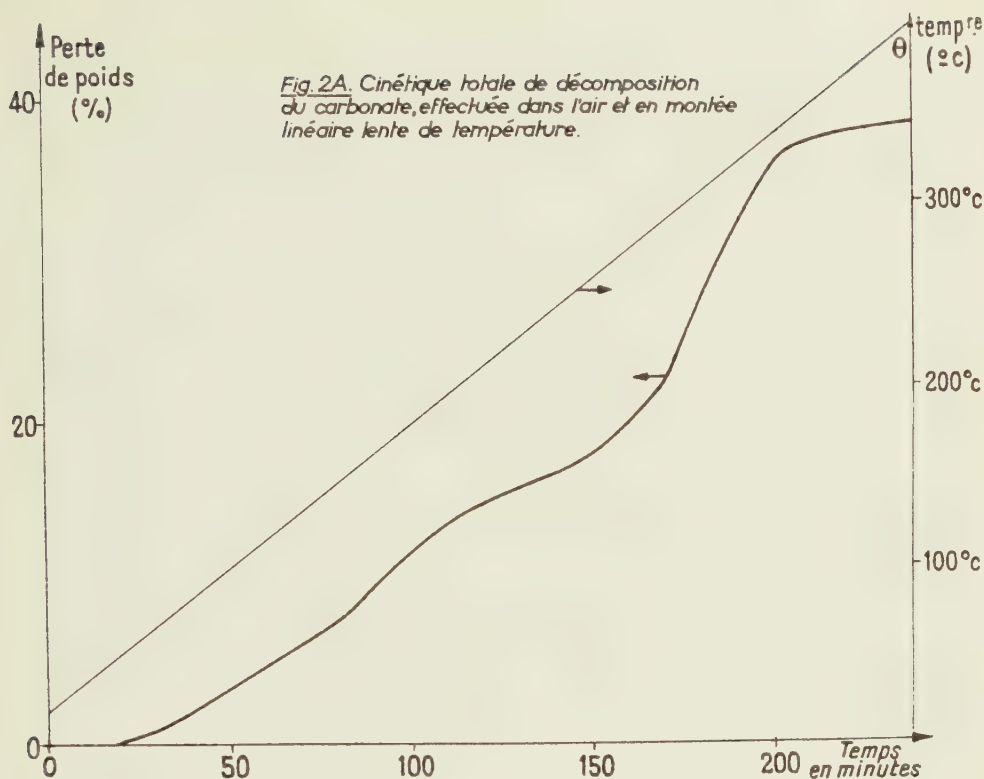
ETUDES PREALABLES.

1) Mise en évidence de l'existence de 2 étapes successives.

A l'aide de l'appareillage précédemment considéré, nous avons entrepris l'étude de la cinétique de décomposition du carbonate C, en effectuant tout d'abord, des dissociations en chauffage progressif, afin de déterminer rapidement l'allure du phénomène et le domaine de température valable pour la réaction. Nous avons ainsi obtenu les courbes présentées sur la figure 2 correspondant à deux vitesses constantes de chauffe :

- a) 1,6 degré/minute, courbe A.
- b) 10 degrés/minute environ, courbe B.

Ces expériences préliminaires nous ont permis sans ambiguïté possible, de mettre en évidence deux étapes successives dans le processus de décomposition. Le point d'inflexion présenté par l'une ou l'autre courbe, plus apparent sur celle correspondant à la vitesse de chauffe la plus lente, indiquerait selon le principe de l'analyse thermique effectuée en température régulièrement croissante, l'existence d'au moins un corps intermédiaire, relativement stable. Dans des conditions favorables un tel produit tout du moins s'il était de composition bien définie et si son domaine de stabilité était relativement étendu, devrait être caractérisé en réalité, non seulement



par un changement de pente, mais par un palier nettement marqué. Notons incidemment que déjà VALLET en 1936 (35) présentait une critique intéressante concernant cette méthode thermique de recherche de corps intermédiaires, préconisée par GUICHARD (36) et soulignait les rôles importants joués dans la détection de ces produits, par divers facteurs ou conditions d'emploi.

Il se forme donc, lors de la dissociation du carbonate considéré au moins un corps intermédiaire. En effet, si nous reprenons le travail présenté par ROSSETTI (17) nous voyons que s'il est indiqué que lors d'un chauffage par paliers à 200° C, une prise du corps initial ne parvenait à l'équilibre pondéral qu'au bout de trois mois, le produit étant alors intégralement dissocié, par contre, à la température de 110° C, après trois ou quatre semaines, le poids se maintenait constant et le produit final correspondant, tout en n'ayant perdu que 2 à 3 % de CO₂, ne présentait alors aux rayons X aucune raie caractéristique de l'oxyde de nickel. De même, un chauffage à 150° C conduisait aussi à un équilibre pondéral, après libération d'eau et faible dégagement de CO₂, le diagramme de rayons X du corps résultant, indiquant par contre, l'apparition nette de raies relatives à l'oxyde (17).

L'existence de deux départs successifs d'éléments volatils, correspondant à l'existence de produits intermédiaires relativement stables, vient encore compliquer l'étude proposée qui, déjà, présentait des difficultés résidant non seulement dans l'état mal défini et mal cristallisé du solide initial, mais encore dans le fait que nous n'avions pas dégagement d'un seul produit gazeux, mais de deux : H₂O et CO₂ dont les libérations pouvaient être supposées soit consécutives, soit simultanées.

2) Elimination de la première étape.

1. Processus - Définition d'un nouveau corps de départ.

Avant toute étude cinétique ultérieure, il nous fallait donc en premier lieu, éliminer la première phase du phénomène étudié qui sans doute correspondait, tout du moins en majeure partie, à la libération de produits faiblement liés au solide, absorbés lors de sa préparation. Nous étions ainsi amenés à déterminer un nouveau corps de départ dont la composition chimique se devait d'être stable dans un certain domaine de temps et de température, afin de permettre des études comparables et reproductibles.

La solution la plus simple semblait être de stabiliser le produit à 110° C. En effet, si une stabilisation à 150° C s'avérait possible, elle ne conduisait qu'à un corps présentant déjà aux Rayons X certains caractères de l'oxyde (17); or il convenait que le nouveau produit de départ n'en contienne aucune trace puisque la cinétique qui nous intéressait était principalement celle de la formation même de l'oxyde de nickel. Une stabilisation à 110° C semblait donc préférable et même souhaitable; malheureusement, elle requerrait un laps de temps d'environ un mois, et de plus, ne pouvait pas s'opérer, ce qui aurait présenté bien des avantages pratiques, dans l'enceinte même de la balance, à moins d'en condamner l'utilisation pendant toute cette période. Aussi avons nous cherché à obtenir une phase intermédiaire entre celles obtenues à partir de stabilisations complètes effectuées respectivement à 110° C et 150° C, en procédant par préchauffage rapide réalisé dans les conditions mêmes d'emploi de la thermobalance,

supprimant ainsi les transferts de produit de l'étuve à l'instrument de pesée et permettant cependant l'utilisation journalière de l'appareil.

C'est ainsi que nous nous sommes proposés de préchauffer la prise de carbonate initial pendant une nuit, à une température d'environ 150° C, dans le four même de la thermobalance et sous courant d'azote.

2. Analyse chimique du nouveau produit de départ.

Nous avons ainsi été amenés à analyser chimiquement le corps obtenu à partir du traitement thermique proposé, en employant la méthode gravimétrique utilisée par ROSSETTI (17) et qui consiste, en l'entraînement et l'absorption des produits volatils, la proportion de CO₂ et d'H₂O étant déduite par simples pesées respectives du corps et des tubes de déhydrite et d'amianté sodée.

En premier lieu, nous avons repris l'étude de la composition chimique du produit initial, et essayé de déterminer rapidement le domaine d'erreur de la méthode.

a) Analyse du produit initial ou carbonate C.

N°	H ₂ O %	CO ₂ %	(H ₂ O + CO ₂) %	Pesée avant et après expérience. Perte % produits volatils.
1	24,18	16,75	40,8	40,1
2	23,3	16,68	39,9	40,2
3	23,9	16,8	40,6	40,2

Nous avons ainsi constaté que ce mode d'analyse nous permettait des mesures exactes compte tenu d'une erreur de l'ordre de 1 %.

b) Analyse du produit rapidement préchauffé à 150° C.

N°	Temps	Temp. de stab.	Composition chimique du produit stabilisé			Pertes pendant stabi- lisation		Perte pendant la 2 ^e partie, ramenée au poids initial		
		° C	H ₂ O %	CO ₂ %	(CO ₂ + H ₂ O) %	H ₂ O %	CO ₂ %	H ₂ O %	CO ₂ %	(H ₂ O + CO ₂) %
1	16h1/2	151	16,15	11,8	28,6	13,90	2,72	9,87	14,01	23,9
2	17 h	155	16,55	12	28,6	13,75	2,91	10,05	13,85	23,9
3	17 h	153	16,7	11,9	28,67	13,74	2,72	10,04	14,02	24,07

Nous obtenions donc, par ce processus de préchauffage, un produit de composition chimique bien déterminée, reproductible, et semblant de plus, peu sensible à de légères différences dans le temps et la température du traitement. Nous avons pour plus de précision, essayé de connaître rapidement dans quelles marges cette invariabilité était effective. En d'autres termes, nous avons tenté de déterminer approximativement le domaine de stabilité relatif à la température et au temps de préchauffage du corps ainsi préparé.

N°	Température de stab.	Composition chimique du produit stabilisé %			Perte pendant sta- bilisation %	
		CO ₂	H ₂ O	CO ₂ + H ₂ O	H ₂ O	CO ₂
1	153	16,7	11,9	28,67	13,74	2,72
2	144	16,9	13,22	30,12	12,49	2,29
3	164	16,51	12,30	28,81	13,47	2,88

Si nous résumons, pour des différences absolues dans la température du traitement thermique $\Delta \theta = \pm 10^\circ \text{C}$, la variation maximale observée dans la composition chimique est de 0,2 % pour le CO₂ (donc sans signification puisqu'elle rentre dans le domaine d'erreurs possibles) et d'environ 1,5 % pour la proportion totale en produits volatils. Ce qui correspond à un domaine de stabilité assez étendu, suffisant pour nous permettre les études proposées, d'autant plus que, bien que des différences dans la température du traitement thermique - causées par des perturbations, soit dans le réseau, soit dans les conditions ambiantes - soient toujours possibles, étant donné notre dispositif de chauffage, elles n'atteignent cependant jamais la valeur de la variation ($\Delta \theta = \pm 10^\circ \text{C}$) dont l'influence a été présentement étudiée.

En outre, une expérience subsidiaire nous a permis de vérifier qu'une prolongation du temps de préchauffage d'une durée correspondant au plus du quart de sa valeur (laps de temps comparable à celui d'une expérience isotherme) ne perturbait pas davantage la composition chimique, tout du moins pas d'une manière significative: les fluctuations remarquées entrant approximativement dans le domaine d'erreurs de la méthode d'analyse.

Notons que, bien que le corps ainsi rapidement préchauffé présente donc une composition chimique voisine de celle correspondant à la phase parfaitement stabilisée à cette même température, il ne montre cependant aux diagrammes de Rayons X effectués par Ch. MOUGEY (x), aucune raie relative à l'oxyde.

En récapitulant, nous voyons donc qu'à l'aide du traitement thermique proposé, nous obtenons *rapidement*, une phase solide intermédiaire, ne présentant aucune caractéristique de l'oxyde et qui, bien que n'étant pas réellement un *produit parfaitement stable et isolable dans le temps*, possède cependant un domaine de stabilité relatif, suffisant pour permettre de l'utiliser comme produit de départ pour l'étude cinétique ultérieure ainsi facilitée par l'élimination de la première phase du processus de décomposition.

3) Procédé de séparation des cinétiques des départs d'H₂O et de CO₂.

Bien que le problème proposé soit ainsi simplifié par la suppression de la première partie du phénomène, il reste cependant complexe. En effet, comme nous l'avons déjà remarqué, nous avons non seulement départ d'eau, mais encore de CO₂. Ainsi les isothermes expérimentales de décomposition représentant l'aspect global du phénomène, les enregistrements des pertes de poids indiquent simplement la somme des départs d'H₂O et de CO₂. Aussi pour apporter quelques significations théoriques à l'étude cinétique expérimentale nous fallait-il distinguer le dégagement de ces deux produits et

déterminer s'ils étaient le résultat d'un même mécanisme réactionnel ou de deux processus successifs.

C'est dans ce dessein que nous avons considéré un dispositif analogue à celui proposé par GOTTON (30) en vue de l'étude simultanée (effectuée en montée linéaire de température et à l'aide d'une thermobalance Eyraud) de la cinétique de décomposition et de l'analyse enthalpique différentielle d'hydrates d'aluminium. Le principe en était l'absorption de la vapeur d'eau libérée au cours de la déshydratation par de l'anhydride phosphorique disposé dans des plateaux suspendus au fléau de la balance et au-dessus du corps, la dissociation de ce dernier étant suivie par analyse enthalpique différentielle. Nous pensions qu'à l'aide d'un dispositif analogue, c'est-à-dire en attachant la coupelle contenant le carbonate étudié à la suite de plateaux, eux-mêmes accrochés au fléau de la balance et chargés d'anhydride phosphorique, nous pourrions si certaines conditions étaient remplies, obtenir la cinétique de départ de CO_2 et par comparaison avec la cinétique totale, en déduire la cinétique de libération d'eau (fig. 3).

Malheureusement, d'après l'auteur (30) ce dispositif n'était utilisable que sous de faibles pressions de gaz inerte. Il conseillait ainsi d'opérer sous une pression d'azote d'environ 1 mm de Hg et signalait incidemment que " sous une pression voisine d'une atmosphère la diffusion devenait importante et l'absorption irrégulière ". Or c'était précisément dans ces dernières conditions, les plus simples à réaliser que nous nous étions proposés d'effectuer la décomposition du carbonate étudié.

1. Etude du dispositif à l'aide de $\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Il nous a donc fallu avant de nous servir de ce dispositif en vue de l'étude cinétique proposée, déterminer rapidement au cours d'une déshydratation effectuée en milieu inerte, quelles étaient réellement ses possibilités et ses conditions d'emploi lorsqu'il était utilisé sous la pression atmosphérique.

• *Produit test.* Dans ce but, nous avons choisi comme échantillon test, le $\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$. produit commercial courant, se décomposant à peu près dans le même domaine de température que le carbonate considéré et offrant sur ce dernier l'avantage de se présenter sous forme de beaux cristaux; de telle sorte qu'à la différence du corps pulvérulent étudié, une déshydratation soudaine n'était plus susceptible de souffler du produit hors de la nacelle opératoire. Le $\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$ étant, d'autre part, parfaitement défini et possédant donc un domaine de stabilité nettement délimité, il nous était permis d'espérer l'obtention d'un départ rapide et brusque de l'élément volatil pour une température convenable de déshydratation.

Nous pouvions ainsi, à l'aide de ce produit test, obtenir des conditions bien moins favorables (brusque et rapide dégagement d'une forte quantité d'eau) au bon fonctionnement du dispositif, que celles dans lesquelles nous nous propositions de l'utiliser. De telle sorte que si ce système à plateaux parvenait à fournir sous la pression atmosphérique et dans certaines conditions, des résultats satisfaisants, lors de la déshydratation du $\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$, nous pouvions penser qu'il en serait à fortiori, de même lors de la décomposition du carbonate basique considéré.

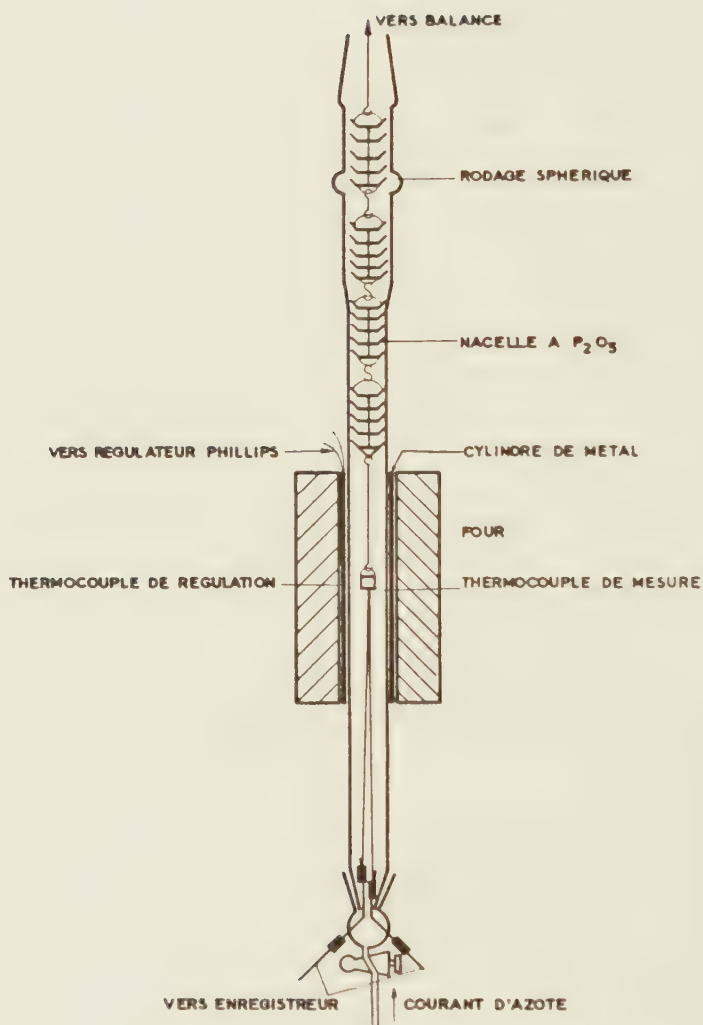


Fig.3. Dispositif inspiré de celui de Gotton.

- *Essais.* Nous avons suspendu à l'un des bras du fléau de la balance une série de coupelles en verre contenant du P_2O_5 . A la suite de cette série de plateaux ainsi chargés, nous avons accroché le creuset contenant le $Cu SO_4, 5 H_2O$. Si la diffusion du gaz et l'absorption étaient quasi immédiates ou plus exactement très rapides par rapport à la réaction de déshydratation de ce produit test, nous devions, tout au long de l'expérience réalisée à l'aide du dispositif ainsi décrit, n'observer aucune variation de poids.

Des essais préliminaires effectués en atmosphère sèche, mais sans courant de balayage, nous ont rapidement indiqué que la cause d'erreur la plus importante n'était effectivement pas la lenteur d'absorption de la vapeur d'eau par le P_2O_5 , mais bien le transfert peu rapide de celle-ci, du creuset opératoire au plateau. Ce dernier phénomène étant ainsi la cause majeure de l'enregistrement en cours d'expérience d'une variation de poids assez conséquente (correspondant par exemple à 17 milligrammes environ pour une perte totale en eau du $Cu SO_4, 5 H_2O$ de l'ordre de 100mg), nous nous sommes proposés de diminuer la résistance opposée au transport gazeux de l'échantillon à l'absorbant, non seulement en jouant sur la distance creuset-plateau, mais encore en nous aidant d'un courant d'azote et en étudiant la taille possible des récipients à P_2O_5 .

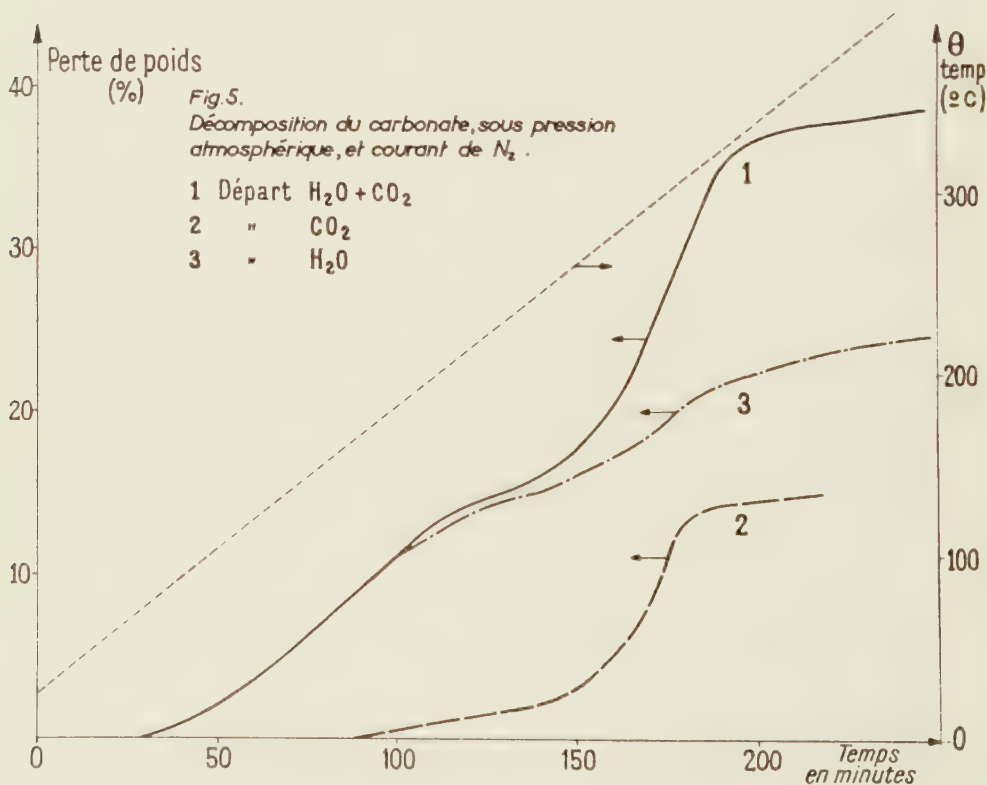
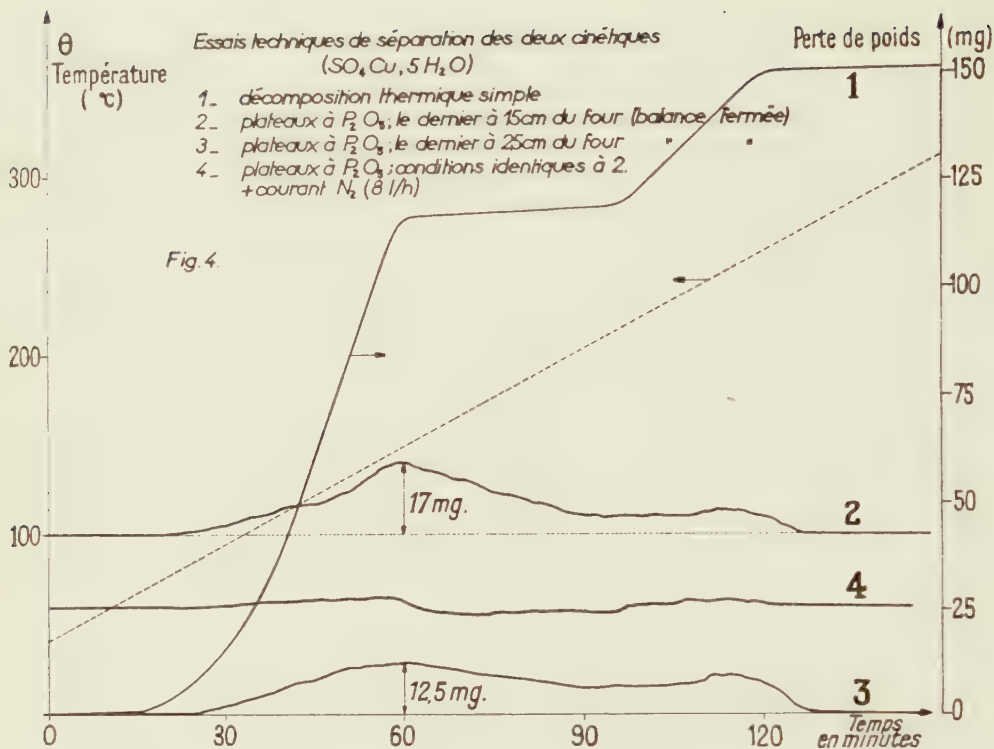
En choisissant divers compromis entre des nécessités souvent contraires concernant soit la longueur de la distance creuset-plateaux, soit le diamètre de ces derniers, ou soit encore le débit du courant gazeux de balayage, nous sommes arrivés à un résultat assez satisfaisant, compte tenu de la précision de l'instrument de mesure.

Pour résumer sommairement les divers essais effectués, nous avons simplement représenté sur la figure 4, quelques-uns d'entre eux représentatifs des diverses étapes de notre recherche :

- La courbe 1 indique ainsi les pertes de poids réelles subies par le sulfate de cuivre pentahydraté au cours de sa déshydratation effectuée sous une montée linéaire de température de $2^\circ C/mn$, la prise de produit initial ayant été choisie de telle sorte que la perte totale en corps volatils soit de 100mg environ, c'est-à-dire corresponde à peu près à la perte de poids globale de nos prises courantes de carbonate. Notons cependant que celui-ci, étant comme nous l'avons vu, stabilisé avant l'étude cinétique proprement dite, la perte en produits volatils n'était plus pour celle-ci que d'environ 60mg et la perte en eau correspondante que de l'ordre de 25mg. De plus, si nous remarquons que la vitesse de décomposition du $Cu SO_4, 5 H_2O$ peut atteindre 2 milligrammes par minute, nous nous rendons compte que les conditions d'utilisation du dispositif lors de l'étude ainsi présentée de la déshydratation du $Cu SO_4, 5 H_2O$ étaient bien moins favorables que celles correspondant à l'observation de la cinétique du carbonate considéré.

- La courbe 2 représente le premier essai correspondant à l'utilisation du dispositif à plateau, sans mise en service d'un courant gazeux de balayage, la dernière coupelle de P_2O_5 étant située à environ 15 cm du bord supérieur du four.

- La courbe 3 représente un deuxième essai effectué dans des conditions identiques au premier, la dernière coupelle étant cependant descendue jusqu'à une distance du rebord supérieur du four de l'ordre de 2,5 cm.



--La courbe 4 indique maintenant l'influence d'un courant gazeux d'azote (8 l/h), la distance creuset-plateau étant la même que celle dans l'essai précédent.

En résumé, nous voyons que le dispositif à plateaux pouvait nous permettre, dans certaines conditions bien déterminées [concernant à la fois la distance creuset-plateau (2,5 cm), l'utilisation d'un débit convenable d'azote (10 l/h), et le diamètre des coupelles ($d = 18$ à 20 mm)], des résultats satisfaisants lors de la déshydratation sous la pression atmosphérique du $\text{Cu SO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$. Ainsi nous pouvions penser qu'il en serait a fortiori de même lors de la décomposition du carbonate considéré, effectuée dans ces mêmes circonstances.

2. Etudes préliminaires du dispositif avec le carbonate initial.

Avant d'entreprendre ainsi l'étude cinétique proprement dite, nous avons voulu auparavant reprendre, à l'aide du dispositif précédemment considéré, les expériences effectuées à partir du carbonate initial en montée linéaire de température, non seulement afin de vérifier rapidement la bonne marche de ce dernier, lors de nos conditions opératoires réelles, mais encore afin de nous rendre compte de l'allure générale de chacun des départs volatils.

Ainsi, nous avons représenté en particulier (fig. 5) trois essais effectués en chauffage progressif. Les batteries de coupelles étaient pour la première expérience, non chargées d'anhydride phosphorique, l'enregistrement des pertes de poids nous fournissant alors la représentation globale des départs des deux éléments volatils (courbe 1), puis remplis d'absorbant, les résultats obtenus traduisant dans ces conditions, l'évolution du seul dégagement de CO_2 (courbe 2). Dans le troisième essai, le creuset contenant le carbonate tout en étant maintenu dans sa position première à l'intérieur du tube opératoire, n'était cependant plus attaché à la suite des plateaux toujours chargés d'anhydride phosphorique et maintenus suspendus au fléau de la balance. Nous obtenions alors les variations correspondant à la libération de la vapeur d'eau (courbe 3). Pour chacune de ces expériences, nous disposions toujours d'une même quantité de carbonate initial, répartie d'une manière égale dans le creuset opératoire. En tenant compte de la précision de la thermobalance et de la difficulté d'obtention d'une exacte reproductibilité des montées de température, elle-même redevable de variations plus ou moins marquées dans les conditions ambiantes, nous pouvons remarquer qu'en faisant à chaque instant la somme des départs d' H_2O et de CO_2 (courbes 2 et 3) nous retrouvons approximativement la courbe représentative de l'évolution du processus global (courbe 1). De plus à l'aide de ces quelques décompositions nous pouvons encore vérifier ce que les analyses chimiques nous avaient permis d'affirmer: la première étape de la réaction que nous avons éliminée pour l'étude cinétique ultérieure, consiste principalement en un départ de vapeur d'eau. Le départ de CO_2 que nous savons de l'ordre de 1 à 2 % n'est en effet pour ainsi dire pas sensible (courbe 3) étant donnée la précision de nos mesures.

ETUDES CINETIQUES PROPREMENT DITES.

Nous avons entrepris ensuite les études cinétiques proprement dites, concernant la décomposition du nouveau produit de départ, à l'aide de l'appareillage et du dispositif précédemment décrits. En d'autres termes, nous avons effectué diverses décompositions isothermes que nous pouvons grouper selon la nature du courant de balayage utilisé :

- 1) sous courant d'azote sec,
- 2) sous courant de CO_2 sec,
- 3) sous courant N_2 saturé de vapeur d'eau à diverses températures,
- 4) sous courant de CO_2 saturé de vapeur d'eau à diverses températures.

1. Isothermes sous courant d'azote.

Quelques-unes des courbes ainsi obtenues sont représentées sur la figure 6 et la figure 7. De plus pour certaines températures nous avons effectué plusieurs isothermes de décomposition, afin de voir la reproductibilité des expériences (ex : figures 8 et 9).

Notons incidemment que le préchauffage du carbonate avant l'étude cinétique nous a permis d'atteindre plus rapidement les températures voulues pour les isothermes de décomposition. Lors de toutes les dissociations présentement relatées, le creuset opératoire était suspendu au fléau de la balance par l'intermédiaire des séries de plateaux, ces derniers étaient simplement vides lors de l'étude de la cinétique globale. Nous pensions ainsi en travaillant toujours dans des conditions identiques, éviter, dans la comparaison, de la cinétique des départs d'eau + CO_2 , et de la cinétique du seul dégagement de CO_2 , les causes d'erreur dues soit à la variation de la sensibilité de la balance avec la charge, soit à l'existence des courants de convection susceptibles de prendre naissance dans le tube opératoire et dont l'influence doit différer suivant la présence ou l'absence des coupelles.

2. Isothermes sous courant de CO_2 . Isothermes de décomposition totale.

Quelques-unes des expériences ont été ainsi représentées sur la figure 10. Nous voyons sans étude plus poussée, l'effet inhibiteur de la présence du CO_2 , la réaction ne débutant ainsi qu'à des températures plus élevées que celles correspondant à la dissociation sous courant d'azote. Ces expériences ayant parfois présenté certains caractères d'irreproductibilité, nous n'avons pas effectué les isothermes correspondant au départ du CO_2 .

3. Isothermes sous courant d' N_2 saturé de vapeur d'eau: Isothermes de décomposition totale.

Expériences dont certaines sont représentées sur les figures 11-12 et 13.

Le récipient contenant l'eau distillée était maintenu aux températures constantes suivantes: $21,5^\circ \text{C}$, 40°C , 60°C . Notons que pour éviter à la sortie du four une condensation d'eau sur la suspension de la balance, nous avons non seulement entouré d'amiant et chauffé légèrement le tube sur toute sa longueur, mais nous avons envoyé dans le coffre même de la balance un léger contre-courant d'azote sec de telle sorte qu'aucune vapeur

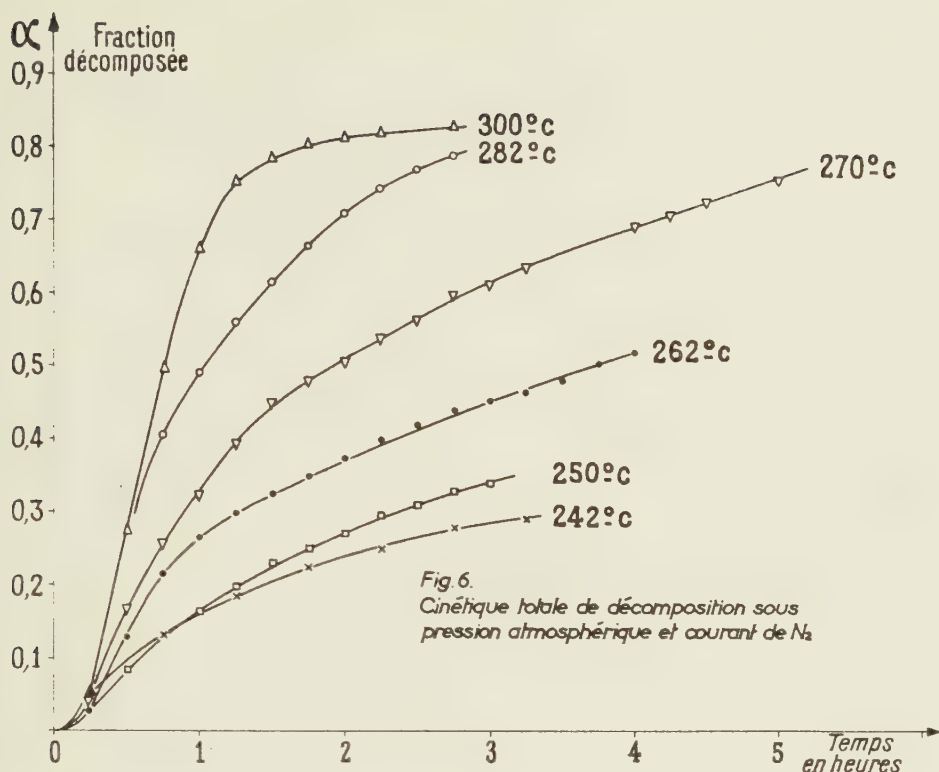
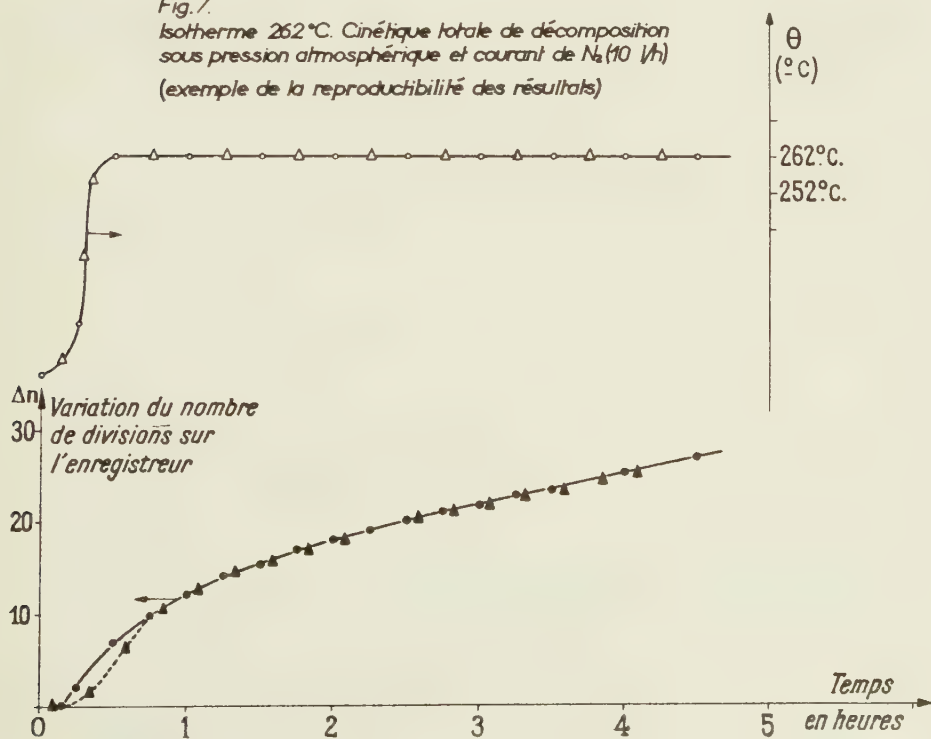
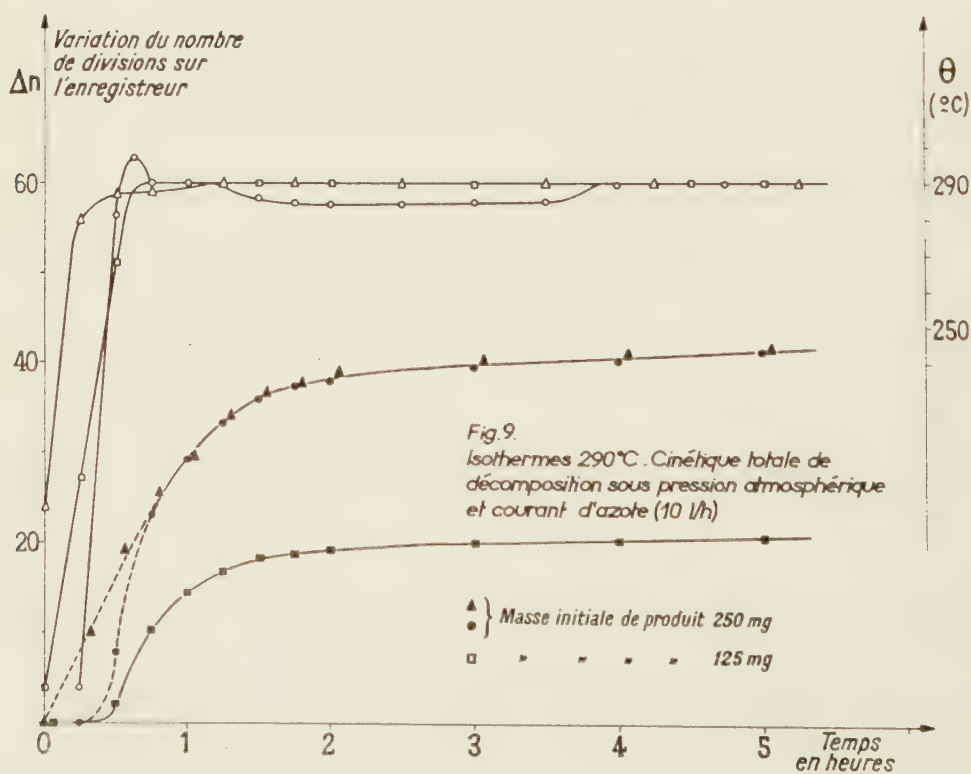
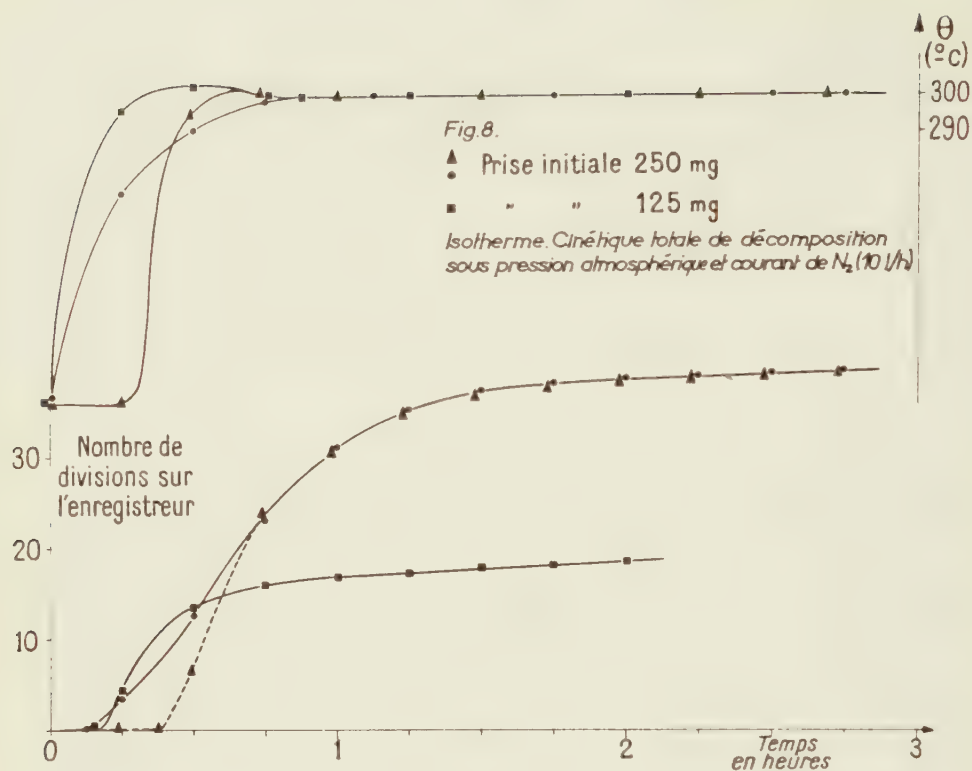
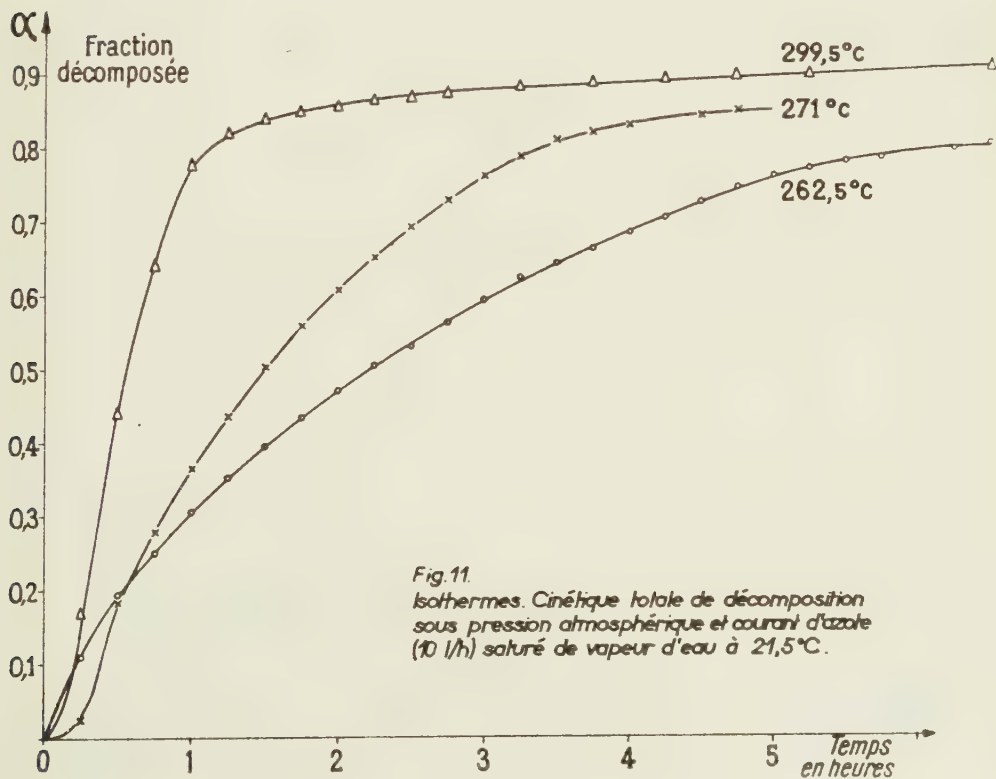
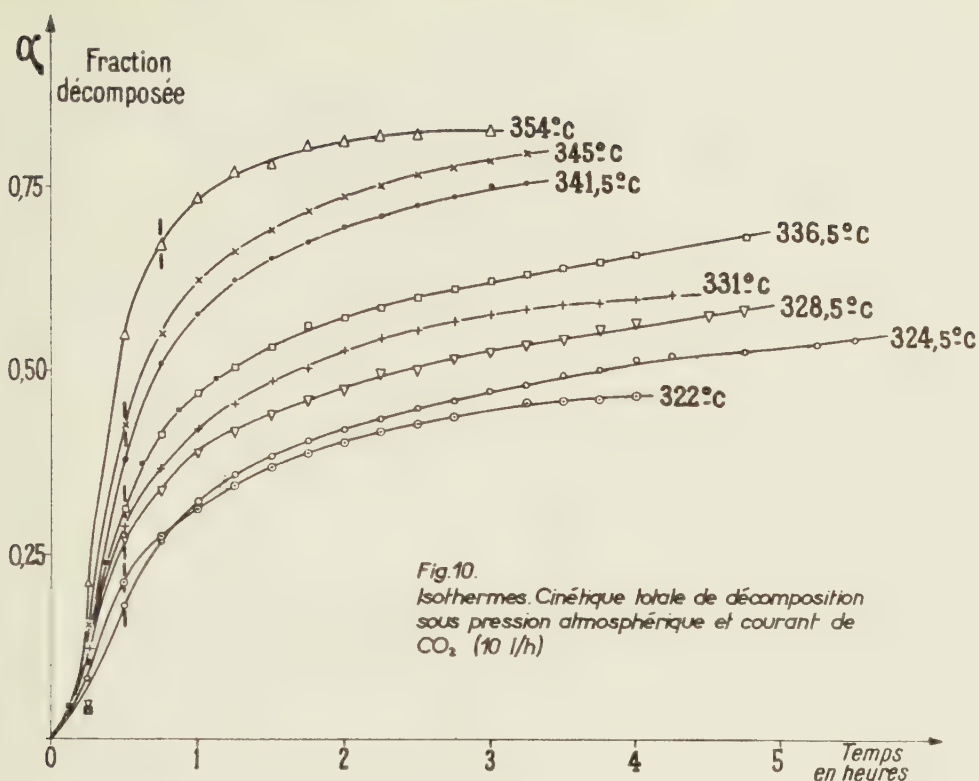
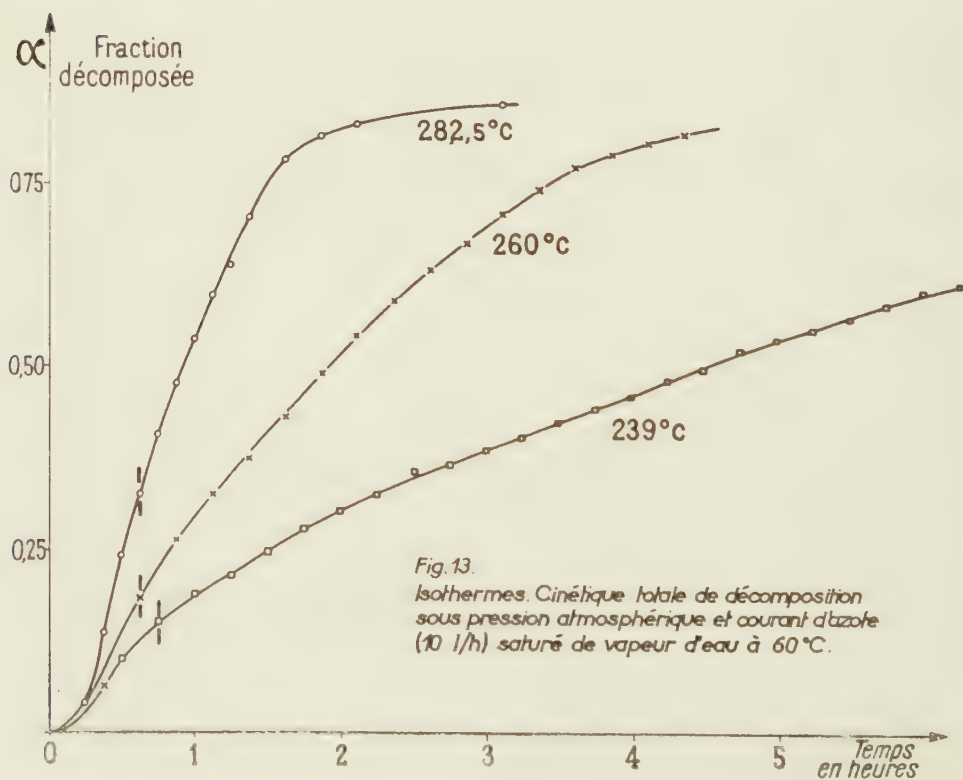
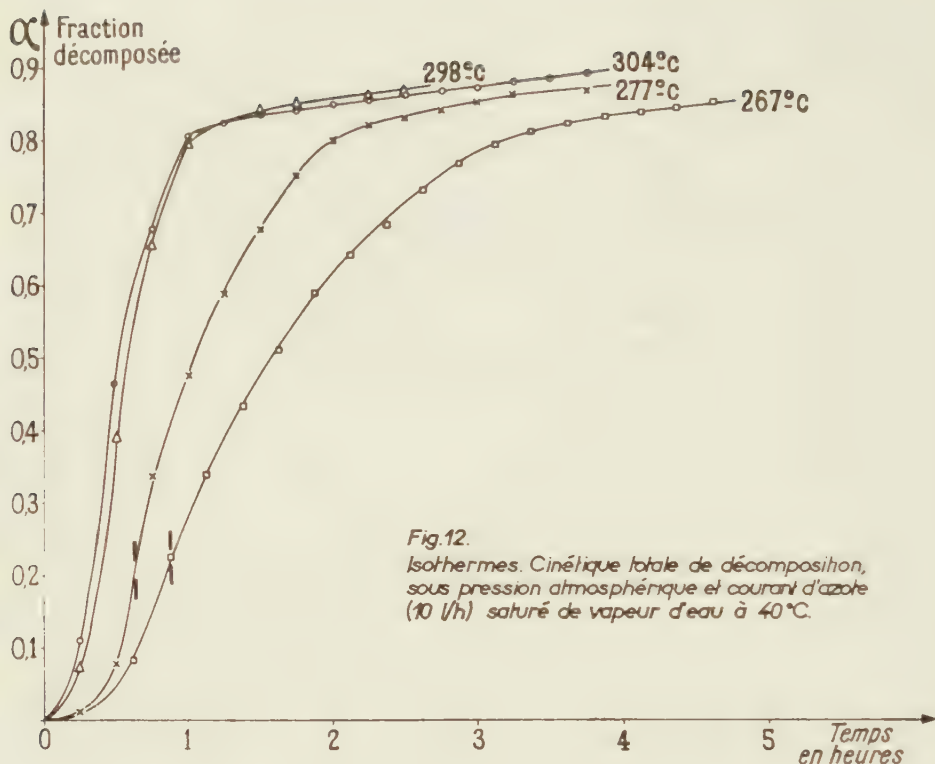


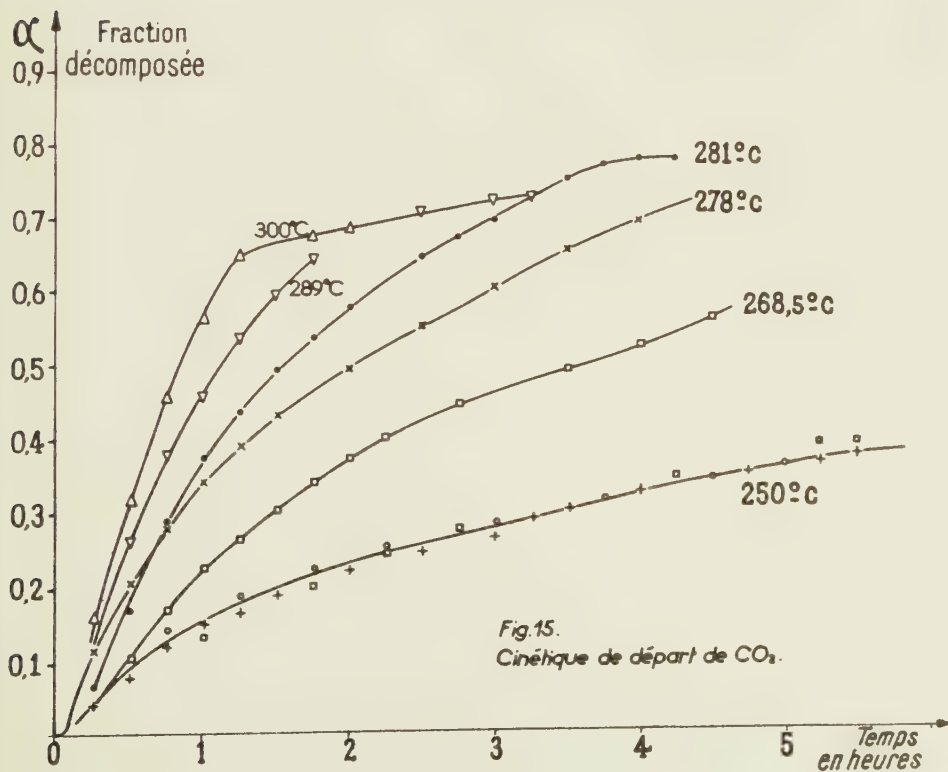
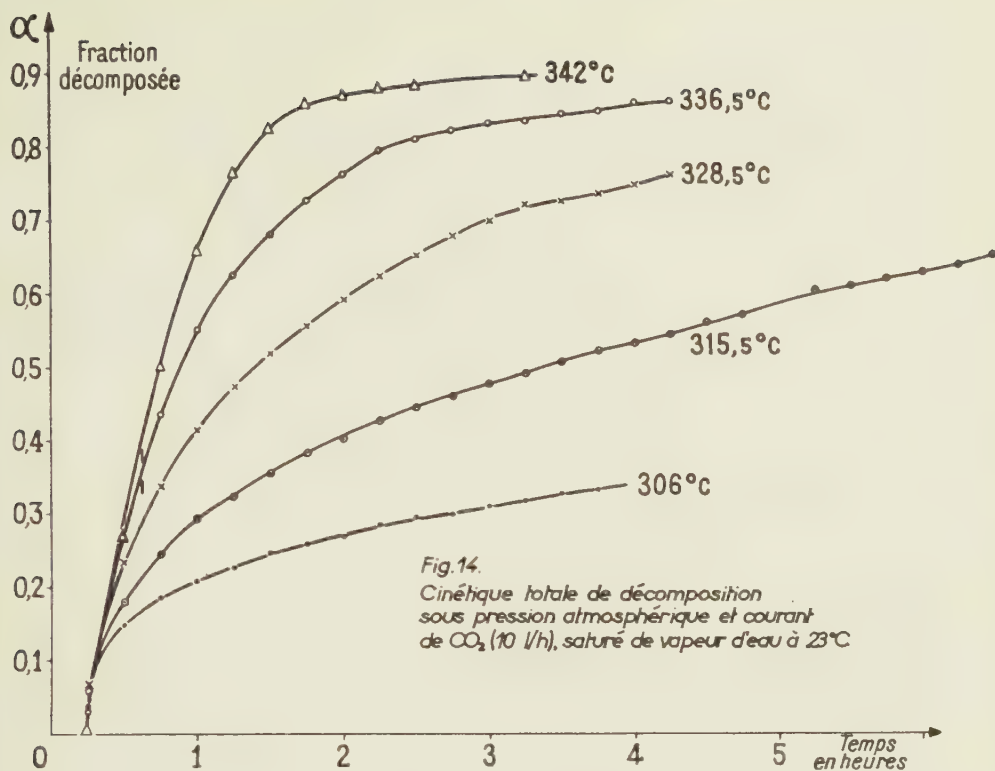
Fig. 7. Isotherme 262°C. Cinétique totale de décomposition sous pression atmosphérique et courant de N_2 (10 l/h) (exemple de la reproductibilité des résultats)











ne vienne se condenser sur le fléau. Déjà un examen superficiel des courbes montre que la décomposition globale serait favorisée par la présence de vapeur d'eau.

4. Isothermes sous courant de CO_2 saturé de vapeur d'eau: Isothermes de décomposition totale (figure 14).

Le récipient d'eau distillée a été maintenu à 23°C . L'effet inhibiteur du CO_2 semble conservé. En effet, pour observer des vitesses mesurables, il faut élever la température de décomposition jusqu'à une valeur substantiellement supérieure à celle nécessaire à une dissociation en atmosphère inerte ($260^\circ \text{C} \rightarrow 300^\circ \text{C}$).

DEPOUILLEMENT DES RESULTATS.

Nous avons été amenés pour dépouiller les résultats obtenus, à étudier les lois de cinétique formelle, le plus généralement proposées. Notre étude a été en majeure partie basée sur le chapitre écrit par P.W.M. JACOBS et F.C. TOMPKINS dans le livre de W.E. GARNER (11), aussi ce ne sera que brièvement que nous résumerons dans le chapitre suivant les conclusions importantes qui en résultent et les remarques que ces considérations nous ont suggérées. Et c'est seulement après avoir étudié les phénomènes physiques susceptibles de masquer la cinétique chimique proprement dite, en d'autres termes après avoir examiné les perturbations susceptibles d'être causées par "l'impédance" et "l'auto-refroidissement" (Chapitres III et IV) que nous nous permettrons d'interpréter les résultats expérimentaux concernant la décomposition.

CHAPITRE II

B. ETUDES THEORIQUES

BREF RAPPEL DES PRINCIPALES THEORIES PROPOSEES

Le chapitre de JACOBS et TOMPKINS(11) du livre de GARNER, précédemment cité, représente une revue fondamentale des principales théories proposées concernant la cinétique de décomposition des solides non organiques.

Nous résumerons donc simplement les principales conclusions qui en résultent :

On peut énoncer en se basant sur des considérations thermodynamiques et énergétiques que la réaction de décomposition endothermique d'un solide est une réaction *interfaciale*(11, 37) qui procède généralement en deux étapes : formation de germes ou nucléi en certains points du réseau cristallin (sites favorables à la nucléation où l'énergie réticulaire est moindre) et progression ultérieure de l'interface ainsi formée. Les résultats expérimentaux, généralement exprimés sous forme de variation de la fraction décomposée en fonction du temps peuvent donc être décrits qualitativement et même quantitativement en ces termes de nucléation et de croissance(11). Cependant, étant donné le nombre important de paramètres (formes plausibles des lois de formation et de croissance des nucléi, taille des grains), et surtout la diversité de possibilités existant pour chacun d'entre eux, nous aurons une grande variété de lois probables. Nous donnons le tableau I résumant quelques-unes d'entre elles, rapportées par JACOBS et TOMPKINS. Notons qu'à part les tentatives d'AVRAMI(38) et de MAMPEL(39) qui n'ont conduit à des expressions résolubles que dans des cas bien particuliers, il n'est généralement pas tenu compte, et du fait que certains sites favorables à la nucléation ne donneront jamais naissance à des nucléi étant ingérés par des nucléi croissant avant de devenir actifs, et de la possibilité d'interférence entre les zones décomposées en cours de développement.

En définitive il n'existe aucune expression théorique qui, tenant compte de toutes les éventualités possibles, permette par simple comparaison avec les résultats expérimentaux d'en déduire le déroulement du processus (lois de nucléation et de croissance).

I. REMARQUES SUR L'INTERPRETATION DES COURBES EXPERIMENTALES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DE LA FRACTION DECOMPOSEE EN FONCTION DU TEMPS

Même si nous supposons que les courbes expérimentales obtenues traduisent bien le seul processus chimique, presumant négligeable le rôle des transferts de masse et de chaleur, nous remarquons qu'il faut cependant être encore très prudent dans le déchiffrement des résultats expérimentaux.

En effet, premièrement, comme le signalent JACOBS et TOMPKINS (11) "un accord, à posteriori, entre les équations représentatives de la vitesse de décomposition déduites théoriquement, et les résultats expérimentaux, ne confirme pas nécessairement les bases sur lesquelles ces équations ont été fondées", et deuxièmement, comme le notaient certains auteurs (40, 41): "en manière de cinétique, il ne suffit pas de constater que la marche expérimentale d'une réaction est convenablement retrouvée en partant d'un certain mécanisme hypothétique, pour conclure à la réalité de ce mécanisme, car tous les cinéticiens savent bien que diverses équations issues de suppositions initiales très différentes, représentent avec une égale exactitude des résultats expérimentaux". Ainsi VALENSI (41) préconisait, dans une discussion concernant la réduction des oxydes de molybdène, la confrontation des données empiriques avec des lois théoriques déduites de divers mécanismes. Si nous ajoutons à ces remarques, celle énoncée par DELMON (42) qui indiquait que, mathématiquement parlant, une même loi théorique pouvait être obtenue à partir de la combinaison d'hypothèses différentes, nous comprendrons la difficulté d'interprétation, encore accrue par le nombre d'expressions susceptibles en théorie, de représenter les courbes représentatives de la fraction décomposée en fonction du temps (tableau I).

De plus l'ennui rencontré, pour décrire la totalité de la courbe par une loi générale dépeignant toute la réaction, amène souvent les auteurs à n'en considérer seulement qu'une partie. Ainsi la représentation graphique de la fraction décomposée en fonction du temps est très souvent divisée au cours de son étude en trois portions :

a) début de la courbe : dite période d'induction, attribuée le plus souvent à la période de pré-germination et de nucléation. Toutefois, la signification de ce début de courbe est incertaine et son utilisation difficile puisqu'elle comprend généralement le laps de temps nécessaire à l'échauffement du produit. Suivant les cas, cette première partie peut être plus ou moins importante, elle représente, par exemple, les 15 % de la décomposition totale pour l'hydroxyde de Mg (43). Elle est, étant donné qu'elle correspond en majeure partie à une décomposition non isotherme, généralement négligée dans l'étude des résultats obtenus.

b) décomposition proprement dite : c'est sur cette portion de courbe, qui peut couvrir de 15 à 80 % de la dissociation, que sont généralement effectués les essais d'application des lois théoriques.

c) fin de la courbe : dont très souvent il n'est pas tenu compte et qui peut atteindre jusqu'à 20 % de la décomposition.

Il est bien entendu que le morcellement des courbes expérimentales n'est pas systématique, et se fait simplement de lui-même lors du dépouillement des résultats expérimentaux. Ainsi, si une expression formelle s'applique dans la région comprise entre 20 % et 80 % de la réaction, la loi théorique correspondante sera dite convenir pour décrire le processus; il est donc négligé d'une manière plus ou moins tacite les débuts et les fins de courbe.

Il est vrai que la validité de certaines théories proposées est limitée par les hypothèses de départ et que dans ces conditions, on ne peut les appliquer que pour une période seulement de la décomposition. Cependant, il est nécessaire de remarquer qu'alors :

1) il est souvent possible d'assimiler une portion de courbe à une droite ce qui équivaut, si la courbe est la représentation directe de la fraction décomposée en fonction du temps, à un ordre apparent nul pour la décomposition dans la région considérée, ou à un ordre différent si la courbe étudiée n'est plus ici $\alpha = f(t)$, mais une transformée appropriée de celle-ci.

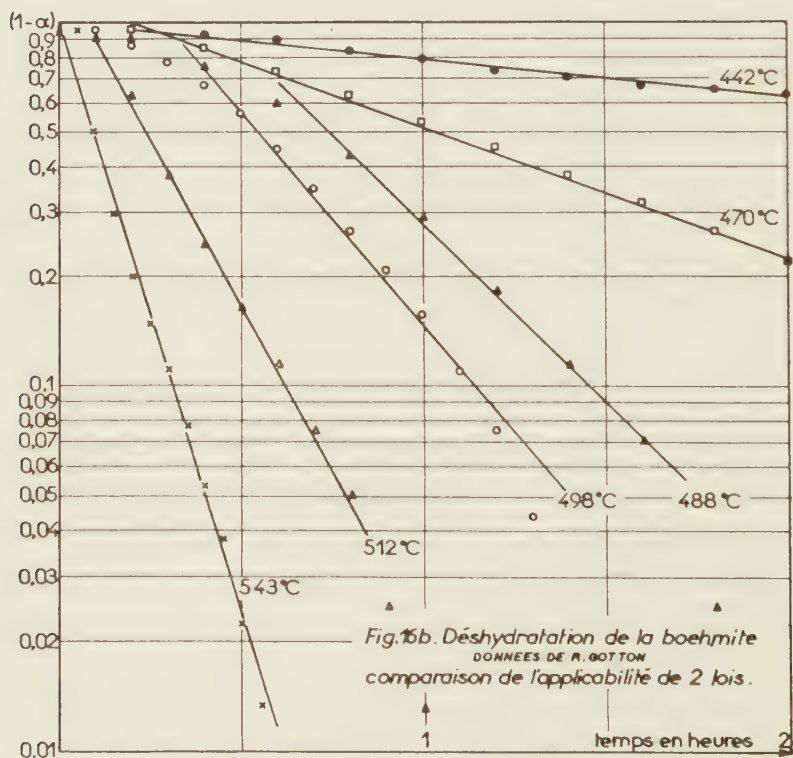
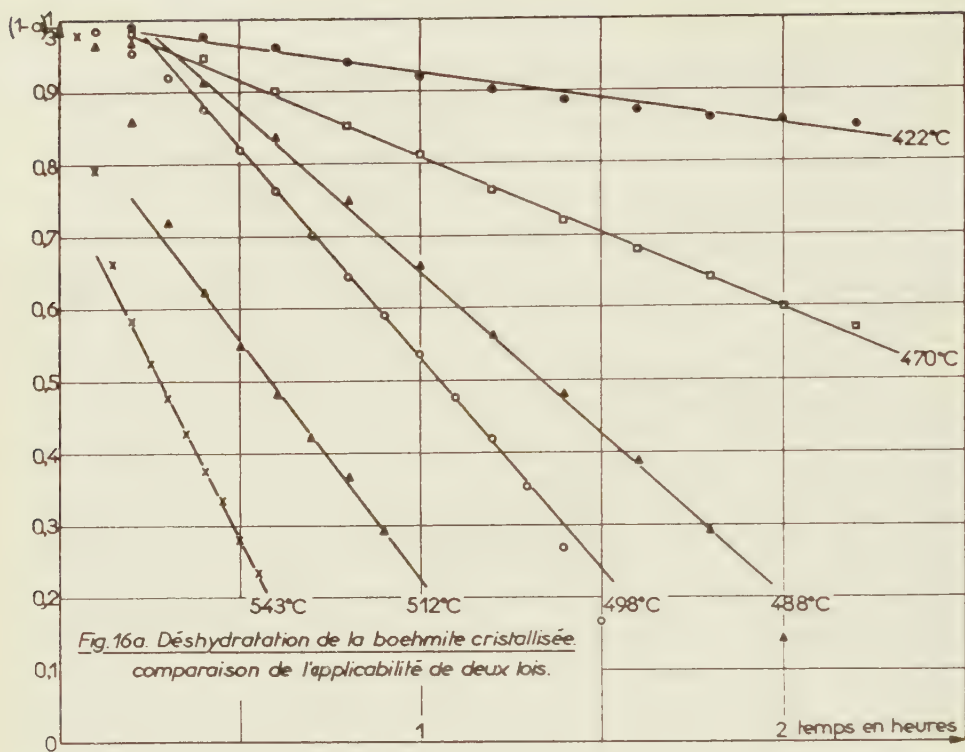
2) il est infiniment plus probable, si certaines lois théoriques sont assez semblables dans leur représentation, qu'elles puissent, pour une simple portion donnée de la courbe, être mathématiquement parlant, valables simultanément.

En effet, nous avons pu montrer que la loi : $(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{k_2 t}{r_0}$ (nucléation instantanée, suivie par une croissance extrêmement rapide en surface, établie pour une particule sphérique, ou premier cas de la théorie de MAMPEL avec r_0 grand), très souvent citée dans la littérature, et la loi de forme $\text{Log}(1 - \alpha) = -L'k_1 t + \text{Log } A'$ (pouvant être basée sur une nucléation exponentielle suivie par une croissance extrêmement rapide en surface, ou deuxième cas particulier de MAMPEL : r_0 très petit) peuvent être valables simultanément pour une même portion de la courbe de décomposition. Nous avons ainsi recalculé les données de GOTTON (30) concernant la déshydratation de la boehmite et constaté (courbes de la figure 16) que les deux lois précédemment citées peuvent convenir aussi bien l'une que l'autre pour la description de ces expériences, si nous employons les méthodes habituelles, c'est-à-dire si nous négligeons bien les débuts et les fins de courbe. Nous retrouvons le même résultat, si nous considérons la décomposition du carbonate basique hydraté de nickel, étudiée expérimentalement au chapitre précédent. Nous pouvons noter de plus, que l'énergie d'activation apparente calculée à partir de l'application de ces deux lois est sensiblement la même. Cependant il nous est difficile d'apprécier quelle expression convient le mieux pour décrire la portion de décomposition considérée. Ceci accroît notre incertitude non seulement dans la détermination de la cinétique globale traduite en termes de nucléation et de croissance des nucléi, mais encore et surtout dans l'explication du mécanisme intime de la réaction, qui est le but de toute cinétique formelle et qui est souvent déduite des lois de germination et de développement, soit par application d'un traitement analogue à celui de GLASSTONE, LAIDLER et EYRING (44) (basé sur la théorie des vitesses absolues) (45, 31) soit par l'utilisation de l'équation de POLANYI-WIGNER (46, 47, 48).

II. ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HETEROGENEITE DE TAILLE DES POUDRES ETUDIEES, SUR DEUX DES LOIS CINETIQUES GENERALEMENT PROPOSEES

Ces remarques préliminaires nous ont amené à des études d'ensemble sur les lois cinétiques généralement proposées.

Ainsi, celles-ci ont été établies le plus souvent en considérant, soit un monocristal, soit une poudre composée de grains de taille parfaitement homogène, et comme le signalaient déjà JACOBS et TOMPKINS (11), il con-



viendrait de tenir compte de l'hétérogénéité de forme et de dimension qui est pratiquement certaine dans les conditions opératoires réelles de l'industrie et même du laboratoire.

Il nous faut noter incidemment que l'influence du degré d'hétérogénéité de taille des grains, sur la cinétique d'un processus de transformation d'une poudre, n'est évidemment pas spécifique des réactions de décomposition, mais intervient pour tout processus physique ou chimique interfacial comprenant au moins une phase solide : par exemple, transformation dont la cinétique est gouvernée par le transfert de masse (49, 50, 51) par le transfert de chaleur (52, 53), réaction solide-solide (54, 55) ou réactions encore plus complexes comme celles rencontrées dans les fusées à combustible solide (56).

Ainsi souvent, lors de l'étude cinétique des décompositions de solide, la dispersion de taille des particules a-t-elle été, sans recherche plus approfondie, supposée responsable des écarts obtenus lors de l'application des lois théoriques à des résultats expérimentaux (57). Cette influence, si elle s'avérait certaine (42, 58), devait cependant être précisée. En particulier, il semblait intéressant de définir le sens ainsi que l'importance possible de l'éloignement à la loi théorique chimique valable seulement pour une poudre composée de grains de taille parfaitement homogène.

Nous avons donc considéré une distribution de taille des particules caractérisée par la loi de Gauss et sous sa forme arithmétique et sous sa forme géométrique (59) et nous avons calculé dans ces conditions, quelle serait la cinétique apparente de décomposition d'un échantillon dont un grain se dissocie suivant l'une des lois précédemment citées en raison de la similitude qu'elles présentaient dans la description d'une portion de courbe réactionnelle.

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{k_2 t}{r_0} \quad (1)$$

$$(1 - \alpha) = A' e^{-L' k_1 t^2} \quad (2)$$

Cette étude a fait l'objet d'une publication et nous ne reprendrons pas ici les détails des calculs (60). Notons seulement qu'étant donnée la forme plus symétrique de la distribution gaussienne, nous avons pu faire un calcul algébrique exact, pour une cinétique chimique conforme à l'expression $(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{k_2 t}{r_0}$, alors que pour une distribution de forme logarithmique, nous avons dû opérer par intégration graphique.

- Notons de plus que la deuxième expression $(1 - \alpha) = A' e^{-L' k_1 t^2}$ a été basée sur l'hypothèse d'une nucléation suivant une loi de hasard immédiatement suivie par une croissance extrêmement rapide en surface et ainsi $A' = B (1 - e^{k_1 t_1})$ et $B = 1 + 3 \left[\frac{k_2}{k_1 r_0} \right] + 6 \left[\frac{k_2}{k_1 r_0} \right]^2 + 6 \left[\frac{k_2}{k_1 r_0} \right]^3$ et $L' = 1$ et n'est valable que pour des temps $t_2 > t_1$ avec $t_1 = \frac{r_0}{k_2}$ (61).

- De plus dans tous les calculs effectués, nous avons considéré, non seulement que k_2 était indépendant de r_0 , ce qui est assez plausible, mais que k_1 l'était aussi, ce qui évidemment prête plus à discussion mais est néanmoins possible si l'hétérogénéité n'est pas trop importante.

III. CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, après avoir rappelé ce qui nous semblait essentiel concernant les décompositions de solide, nous avons noté la difficulté rencontrée dans l'interprétation des courbes représentatives de la fraction décomposée en fonction du temps, encore accrue par leur morcellement au cours de leur étude. En particulier, nous avons signalé que dans ces conditions, il était possible d'appliquer simultanément deux lois théoriques simples, souvent rapportées dans la littérature. Ces deux lois nous conduisent lors de la détermination des énergies d'activation à des valeurs tout à fait similaires.

De plus, nous avons étudié l'influence de l'hétérogénéité de taille des particules, sur ces deux expressions théoriques, en considérant d'une part une dispersion caractérisée par une distribution normale ou de Gauss, et d'autre part une distribution logarithmique normale. Ces calculs nous ont permis de constater en particulier que :

1) bien que la loi(1) soit sensible à une distribution de la taille des grains, une dispersion de forme normale ou de Gauss, ayant une influence moins marquée, nous conduit à des représentations de $(1-\alpha)^{1/3}$ en fonction du temps pouvant être assimilées d'une manière correcte à des droites, jusqu'à des valeurs de α voisines de 0,8. Ceci, pour une dispersion modérée nous donnerait dans la détermination de l'énergie d'activation apparente, une valeur équivalente à celle obtenue en considérant une poudre composée de grains de même taille.

2) Si la décomposition d'un corps pulvérisé suit dans la majeure partie de sa course la loi(2) avec A' conforme à l'expression donnée et si l'hétérogénéité de taille des particules n'est pas trop importante (de telle sorte que k_1 puisse être regardé comme indépendant de r_0), cette diversité de taille des grains n'a aucune influence sur la validité de l'application de la loi cinétique considérée.

TABLEAU I

(Tableau des lois rapportées par P.W.M. JACOBS et F.C. TOMPKINS (livre de W.E. GARNER "The Chemistry of the solid state").

N	Lois	Lois de nucléation	Propagation de l'interface	Phénomènes d'ingestion et de recouvrement	Remarques générales
I	$\alpha = C't^n$ $n = \lambda + \beta$	$\frac{dN}{dt} = D \beta_t \beta^{-1}$	normale. Vitesse constante	non considérés	Puisqu'il n'est pas tenu compte des phénomènes d'ingestion et de recouvrement des nucléi, cette loi n'est en principe valable que pour $\alpha < 0.1$ avec : $\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\alpha_1} = 0$ λ : caractéristique du type de croissance. β : caractéristique de la nucléation.
II	$\alpha \approx C'e^{k_3 t}$ $C' = \frac{k_1 k_2 N_0 M}{k_3^2 N w_0}$	$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 + k_3 N$ (processus en chaînes)	normale. Vitesse constante 1 seule direction de croissance $\lambda = 1$	non considérés	Difficulté d'explication de la nature de ce processus de nucléation.

III	$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_3 t + C$	$\frac{dN}{dt} = (k_3 - k_4) N$ (processus en chaînes) $k_4 = k_3 \frac{\alpha}{\alpha_1}$	normale. Vitesse constante 1 seule direction $\lambda = 1$	Interférence des chaînes considérée.	Cette loi peut être regardée comme une amélioration de la loi précédente, car elle tient compte de l'interférence possible des chaînes (phénomène de recouvrement).
IV	$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = k' \log t + C$	$\frac{dN}{dt} = (k_3 - k_4) N$ $k_3 = \frac{k' \lambda}{t}; k_4 = k_3 \frac{\alpha}{\alpha_1}$	normale. Vitesse constante 1 seule direction $\lambda = 1$	Interférence des chaînes considérée.	Amélioration de III, tenant compte de la variation de la constante de propagation des chaînes en fonction du temps.
V	$V \frac{d\alpha}{dt} = k' \frac{A}{2}$ ex : <i>particule sphérique</i> $(1-\alpha)^{1/3} = 1 - \frac{k_2 t}{r_0}$	$N = N_0$ nucléation instantanée.	Anormalement rapide en surface puis vitesse constante.	non considérés.	Equation de Polanyi-Wigner.
VI	$\alpha = \frac{1}{2} \left[\frac{k_2 t}{r_0} \right]^3 - \frac{3}{16} \left[\frac{k_2 t}{r_0} \right]^4$	$N = N_0$ (instantanée) 1 seul nucleus par particule.	normale et tridimensionnelle. $\lambda = 3$	non considérés.	La vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ passe par un maximum pour $\alpha = \frac{16}{27}$

VII <i>particules plates rectangulaires</i> (a, b, c) $\log (1-\alpha) = \log k' - 0,43 k_1 t_2$ pour $t_2 > \frac{C}{2 k_2}$ <i>particules sphériques</i> pour $t_2 > \frac{r_0}{k_2}$ $1 - \alpha(t_2) = A' e^{-k_1 t_2}$	$\frac{dN}{dt} = k_1 (N_0 - N)$	anormalement rapidement de en surface puis vitesse constante.	non considérés	On peut considérer cette dernière loi comme une amélioration de V. En effet il est tenu compte du fait que la nucléation peut ne pas être instantanée.
VIII $\alpha = K \left[e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2!} + \frac{(k_1 t)^3}{3!} \right]$ pour $t_1 \leq \frac{1}{4 k_1} \rightarrow \alpha \sim K' t^4$ pour $k_1 t$ grand $\rightarrow \alpha \sim k'' t^3$	$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t}$	normale tridimensionnelle $\lambda = 3$	non considérés	Si la croissance des nucléi est bi ou unidimensionnelle nous aurons respectivement une loi en t^3 ou t^2. Pour que l'équation soit valable dans la période de décroissance de la vitesse ($\alpha > \alpha_1$) il faut que $k_1 t$ soit très grand mais alors on retombe sur une loi en t^3.
IX $\alpha = K \int_0^t e^{-k_1 y} (t-y)^3 (1-\alpha(y)) dy$	$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t} (1-\alpha)$	normale tridimensionnelle $\lambda = 3$	phénomène d'ingestion considéré (nucléi fantômes).	L'équation ne donne pas de solution directe.

X $-\log(1-\alpha) = K \left[e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2!} + \frac{(k_1 t)^3}{3!} \right]$ quand $\alpha \leq 1$ IX et X $\rightarrow$ VIII quand t grand X $\rightarrow$ $\alpha = 1 - e^{-kt^3}$	$\frac{dN'}{dt} = k_1 N'$	normale tridimensionnelle $\lambda = 3$	phénomènes d'ingestion et de recouvrement considérés.	Solution la plus générale concernant une nucléation exponentielle et une croissance normale tridimensionnelle. A été déduite par AVRAMI (38) qui a introduit la notion de fraction décomposée extensive : α_{ex} et a posé : $\frac{d\alpha}{d\alpha_{ex}} = 1 - \alpha$
XI formules finales complexes 1) t petit $\rightarrow \alpha = Kt^4$ 2) t grand. XI $\rightarrow$ V 3) t petit $\log(1-\alpha) = C - 4\pi k_1 N_0 t_0^2 t$	$\frac{dN}{dt} = k_1 N_0 e^{-k_1 t}$	normale et tridimensionnelle $\lambda = 3$	phénomènes d'ingestion et de recouvrement considérés.	Cette étude est sans doute la plus complète car elle tient compte à la fois des phénomènes possibles d'ingestion et de recouvrement, et de la taille des particules. Mampel (39).

XII $\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)$	Loi de décroissance unimoléculaire, applicable en principe pour α grand, c'est-à-dire dans les dernières étapes de la décomposition. L'interface se collapse laissant des blocs isolés non décomposés ne présentant aucun nucléus.
Le volume d'un nucléus qui a commencé à croître au temps $t=y$ est au temps t : $v(t,y) = \int_y^t G(x) dx$ le volume de tous les nucléi au temps t : $V(t,y) = \int_0^t v(t,y) \left[\frac{dN}{dt} \right]_{t=y} dy$ la fraction décomposée au temps t : $\alpha(t) = \frac{V(t)}{V_0}$	α : fraction décomposée. α_1 : fraction décomposée telle que $\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_{\alpha_1} = 0$ k_1 : constante de nucléation. k_2 : constante de propagation de l'interface. k_3 : constante du branchement des chaînes. k_4 : constante de terminaison des chaînes. N : nombre de nucléi. N_0 : nombre initial de sites favorables à la nucléation. r_0 : rayon initial d'une particule. N' : nombre de nucléi comprenant les nucléi "fantômes" (phénomènes d'ingestion). V_0 : volume total du produit résultant de la réaction.

CHAPITRE III

ETUDE DU TRANSFERT DE CHALEUR LIE A LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION ENDOTHERMIQUE D'UN SOLIDE MINERAL

Il sera plus particulièrement envisagé la cinétique apparente du processus global, et la différence présentée avec la cinétique propre de la réaction.

(Rappelons que dans cette partie, il ne sera aucunement tenu compte des perturbations susceptibles d'être apportées par les phénomènes relatifs au transfert de masse).

I. INTRODUCTION ET MISE AU POINT

1. INTRODUCTION

Le transfert de chaleur, lié à une décomposition de solide (notamment de solide explosif) a depuis longtemps été considéré, mais d'une manière qui ne semble pas toujours très satisfaisante.

Les deux phénomènes thermiques simultanés : l'échauffement ou le refroidissement du solide aux dépens de l'enceinte supposée isotherme, et la libération ou la consommation d'énergie résultant d'une transformation, soit physique, soit chimique, sont étroitement interdépendants. C'est ainsi que le caractère exothermique ou endothermique de la décomposition, amène de par "l'auto-échauffement" ou "l'auto-refroidissement" du corps une incertitude dans la détermination de la température exacte à laquelle s'effectue la réaction, ainsi que de son évolution au cours du processus.

Etant donnée la complexité du problème, diverses simplifications ont été proposées : notamment il est parfois supposé l'établissement immédiat d'un équilibre thermique, ou quelquefois encore, la question est traitée comme l'analogie d'un transfert de chaleur lié à une réaction homogène, présupposant que la transformation considérée s'effectue à tout moment, en tous les points du solide. Il n'est alors aucunement tenu compte du caractère interfacial de la réaction cependant spécifique des décompositions de corps cristallisés non organiques (37, 11). Un exemple qui nous semble assez représentatif de cette méthode de résolution de problèmes thermiques reliés à des décompositions de solide, est la théorie bien connue de "l'explosion thermique" appliquée aux explosifs cristallisés; bien que cette étude excède quelque peu le cadre de cet exposé, nous en rappellerons cependant rapidement le principe : La théorie d'explosion thermique fut donnée, pour la première fois, par VANT'HOFF en 1884 (62) et fut développée ensuite par SEMENOFF et TODS (63, 64), FRANK-KAMENETSKII (65) et RICE (66) pour être enfin appliquée aux phases condensées par RIDEAL et

ROBERTSON (67). Le principe général en est, qu'une explosion thermique advient, lorsque la vitesse de production de la chaleur devient et reste plus grande que la vitesse de dissipation (65). FRANK-KAMENETSKII a ainsi déduit la condition d'explosion thermique, pour un explosif limité par des parois planes infinies, sphériques ou cylindriques.

Pour un explosif gazeux, délimité par des plans infinis $x = \pm d$, (x étant la seule direction suivant laquelle s'effectuent les échanges énergétiques), et pour une température constante du gaz près de l'enceinte T_0 , nous avons équilibre thermique lorsque :

$$K \frac{d^2 \theta}{dx^2} + Q_D k'_2 e^{-\frac{\Delta E}{R(T_0 + \theta)}} = 0 \quad (3)$$

en supposant que les échanges thermiques s'effectuent dans le milieu gazeux considéré uniquement par conduction.

K : étant la conductibilité calorifique du milieu

$$e^{-\frac{\Delta E}{R(T_0 + \theta)}}$$

k'_2 : étant la vitesse propre de la réaction

Q_D : représentant la quantité de chaleur par unité de volume, dégagée par la décomposition

$\theta^\circ C$: élévation de température, due à la réaction

avec pour $x = \pm d$, $\theta = 0$

ce qui, en faisant quelques approximations, conduit à la condition limite d'explosion thermique suivante :

$$\frac{\Delta E}{R T_0^2} - \frac{d^2 Q_D}{K} k'_2 \exp - \frac{\Delta E}{R T_0} \geq 0,88 \quad (4)$$

RIDEAL et ROBERTSON (67) appliquent directement et sans aucune modification, cette condition aux liquides et aux solides explosifs (le rôle de l'enceinte étant tenu par la surface extérieure du corps).

Nous voyons ainsi que les résultats énoncés pour les phases condensées ont été calqués directement sur les équations proposées pour l'élément gazeux. La cinétique de décomposition étant assimilée à celle d'un système monophasé : or, comme le notait FURNAS en 1931, "à la différence de la cinétique des réactions homogènes, ce n'est pas parce qu'un corps est dans le domaine de température où il se décompose, qu'il se décomposera" (68). La partie non décomposée peut rester dans un état d'équilibre métastable dit de "sursaturation" jusqu'à ce que le front de décomposition, c'est-à-dire l'interface l'atteigne.

Ainsi l'expression (4) ne peut en principe, être appliquée à une décomposition de corps cristallisé, car elle implique une réaction s'effectuant à chaque instant, en tous les points du solide. Des travaux de ce genre, calqués sur les résultats obtenus pour les systèmes en phase homogène, ne semblent guère satisfaisants. Cependant, toutes les études ne sont pas basées sur ce principe, et certains auteurs présentent des approches intéressantes du problème.

Pour limiter notre revue bibliographique, nous nous bornerons à un rapide exposé des publications traitant du transfert de chaleur, lié à une transformation chimique ou physique, se produisant avec consommation d'énergie, puisque ce travail est relatif à la décomposition endothermique de corps minéral cristallisé.

2. MISE AU POINT

L'effet perturbateur de "l'auto-refroidissement" sur la cinétique chimique d'un processus "endothermique" a depuis longtemps été pressenti (14). Il a été, et est encore, supposé responsable, ceci souvent sans étude plus poussée et au même titre d'ailleurs que le phénomène dit "d'impédance", a) des variations de l'ordre apparent d'une réaction, b) des écarts obtenus, lors de l'application aux résultats expérimentaux, d'une loi cinétique "idéale" valable pour la majeure partie de la décomposition.

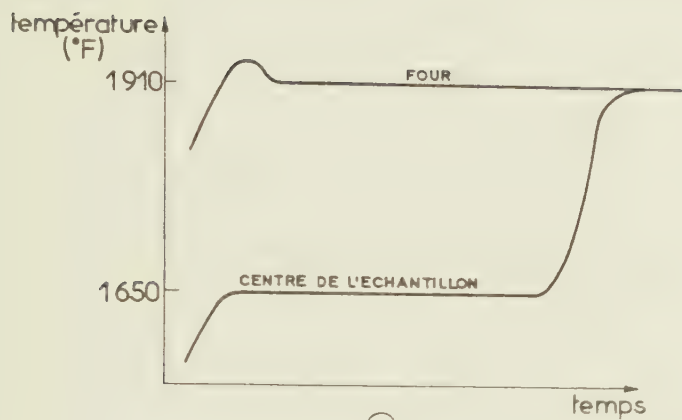
a) Etudes expérimentales :

Certains auteurs ont proposé quelques expériences, pour appuyer ou éliminer ces hypothèses. Le principe d'étude en est généralement le même; thermocouple enfoncé à l'intérieur du corps subissant la décomposition: au centre d'un bloc de minéral selon FURNAS en 1931 (68), à diverses profondeurs selon WUHRER en 1961 (69), à l'interface de deux cristaux accolés selon COOPER et GARNER en 1940 (70) et ANOUS, BRADLEY et COLVIN en 1952 (71), et enfin au milieu d'une poudre comprimée selon SATTERFIELD et FEAKES en 1960 (10).

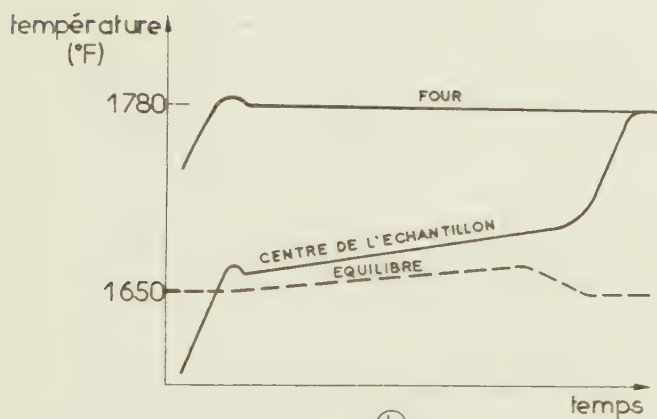
Les observations de FURNAS et celles plus récentes de SATTERFIELD et FEAKES, sont très intéressantes car elles ont permis de mettre en évidence la possibilité d'existence, avant l'arrivée de l'interface, d'un état métastable pour le produit non dissocié. En effet, si durant la majeure partie de la décomposition, la température relevée au sein du produit demeure, dans certaines conditions, constamment égale à celle de l'équilibre, dans d'autres elle varie légèrement en lui restant toujours supérieure. Ce qui indique que le processus global est gouverné, soit par le seul transfert de chaleur (température interne égale à celle de l'équilibre) figure 17 a, soit par l'interdépendance des deux phénomènes: transport d'énergie et cinétique chimique (température interne supérieure à celle de l'équilibre) figure 17 b, le produit initial restant alors dans un état de "sursaturation" jusqu'à l'arrivée de l'interface.

Une autre hypothèse peut être émise, concernant l'écart parfois observé entre la température interne du solide et la température d'équilibre de la réaction. Ainsi, il peut être supposé qu'en réalité ces deux températures restent constamment égales mais que, sous l'influence des perturbations apportées aux conditions opératoires par les phénomènes dits "d'impédance" la température d'équilibre de la réaction augmente au cours de l'expérience. SATTERFIELD et FEAKES, afin d'éliminer cette supposition très plausible, calculent pour une perméabilité donnée de l'oxyde de calcium vis à vis du gaz carbonique, les variations subies par la température d'équilibre au cours de la décomposition.

Ces calculs permettent, sans ambiguïté possible (figure 17 b), de mettre en évidence une température au centre et donc une température à l'interface,



(a)



(b)

Fig.17. Relevés des températures au cours de la décomposition du carbonate de calcium.
(D'APRES SATTERFIELD ET FEAKES)

supérieure à celle de l'équilibre dans les conditions données. (Dans cette étude, les auteurs supposent une très grande diffusivité thermique pour le carbonate de calcium, ce qui revient à assimiler, à chaque instant, la température au centre du solide, à celle de l'interface).

Le point commun à toutes ces expériences est une température relevée à l'intérieur du corps, inférieure à celle du milieu ambiant et devenant très rapidement stationnaire; SATTERFIELD et FEAKES étant les seuls à avoir noté une légère augmentation de la température interne durant la décomposition.

D'autres tentatives, moins précises, ont été effectuées, pour mettre en évidence l'effet souvent prédominant du transfert de chaleur. Ainsi, VALLET (8) présente des expériences purement qualitatives : il opère avec des creusets opératoires en diverses matières réfractaires, ou mêle à l'échantillon des produits de conductibilités calorifiques différentes, et note les variations, ainsi occasionnées, dans la cinétique apparente de décomposition.

Dans un autre ordre d'idée, il peut être remarqué que le principe bien connu de l'analyse thermique différentielle, ainsi que celui de l'analyse enthalpique différentielle, est basé sur le transfert de chaleur lié à une cinétique physique ou chimique.

Nous voyons donc que les expériences, mettant en évidence l'effet causé par un transfert de chaleur concomitant d'une décomposition endothermique du solide, sont nombreuses; mais les tentatives faites pour rendre compte mathématiquement et d'une manière rigoureuse, du processus global, le sont certainement moins.

b) Etudes théoriques :

Etant donnée la complexité du problème, nous verrons que, non seulement certains effets thermiques sont négligés, mais que tous les échanges énergétiques possibles ne sont pas considérés. Ainsi, il peut être distingué deux groupes de travaux suivant que les auteurs envisagent principalement, soit les échanges énergétiques s'effectuant à l'intérieur même du solide, soit ceux se réalisant entre le milieu ambiant et le produit. Dans le premier cas, la température en surface est souvent regardée comme constante, alors que dans le deuxième la température interne du solide est fréquemment considérée comme uniforme.

Une première étude complète et très intéressante, mais d'application limitée a été présentée, en 1923, par GURNEY et LURIE (72) : Les auteurs calculaient les distributions de température à l'intérieur d'un solide, ne subissant aucune transformation, au cours de son échauffement ou de son refroidissement, mais leur travail était limité au seul processus de transfert de chaleur.

a) Etudes considérant principalement les échanges thermiques s'effectuant à l'intérieur du solide.

Un peu plus tard, en 1928, HASLAM et SMITH (73) essayèrent de trouver une méthode d'étude applicable aux cas plus complexes, tels que ceux où simultanément à l'échauffement du solide, de la chaleur est consommée ou dégagée au cours d'une transformation chimique ou physique. Ainsi se proposèrent-ils de calculer les distributions de température à l'intérieur d'un échantillon de carbonate de calcium en décomposition. Etant donnée la

difficulté éprouvée pour rendre compte mathématiquement de l'ensemble du problème, HASLAM et SMITH n'exprimaient par leurs équations que les échanges énergétiques s'effectuant à l'intérieur même du solide, la température en surface étant supposée constante. De plus, si les auteurs tenaient effectivement compte du caractère interfacial de la réaction, par contre ils supposaient qu'au cours de la décomposition, la température de l'interface restait constamment égale à la température d'équilibre de la dissociation dans les conditions expérimentales données. Ils limitaient ainsi le domaine d'application de leur étude. En effet ceci supposait (implicitement puisque les auteurs ne le spécifiaient pas), d'une part une réaction équilibrée dans le domaine considéré et, d'autre part, une vitesse de dissociation dans les conditions données, très grande vis à vis de la vitesse de transfert de chaleur, de telle sorte que le phénomène le plus lent imposant son régime au processus global, ce dernier était gouverné par le seul transfert de chaleur. Le problème ainsi considéré n'était donc que celui d'un transport d'énergie s'opérant par conduction à l'intérieur d'un solide, avec consommation, à température constante d'énergie calorifique, à l'interface réactionnelle en progression. Les équations écrites pour décrire le phénomène, sont encore difficiles à résoudre. Cependant HASLAM et SMITH obtenaient une solution rigoureuse, en considérant un bloc semi-infini de solide, malheureusement peu réalisable en pratique.

Remarquons que les résultats déduits par HASLAM et SMITH ont été retrouvés plus tard par CARSLAW et JEAGER (74) et INGERSOLL et ALL (75) dans leur étude relative à la congélation de l'eau. Plus récemment encore P.A. LONGWELL (76) propose une simple méthode graphique pour résoudre les problèmes de ce type : conduction de la chaleur liée à une transformation physique ou chimique, s'effectuant à température constante, le long d'une interface en déplacement.

Le cas envisagé par HASLAM et SMITH est donc très intéressant, et nous voyons qu'il a souvent été repris par la suite, mais il n'est qu'un cas limite du problème qui nous concerne. et ne correspond à la réalité que pour des réactions et des conditions expérimentales bien déterminées : transformation équilibrée dans le domaine considéré, et s'effectuant très rapidement. C'est ainsi que des phénomènes physiques, comme la fusion de la glace, présentant bien les caractéristiques énoncées plus haut, sont entièrement gouvernées par le transfert de chaleur; ainsi la fusion et la congélation de l'eau s'effectuent avec une température interfaciale correspondant à celle de l'équilibre $T_D = 273^\circ\text{K}$ pendant toute la transformation.

Il nous faut examiner une autre étude moins précise du problème, qui a été menée par J. WUHRER (69). En considérant toujours les transferts de chaleur réalisés à l'intérieur même du solide, il suppose que la différence de température : ΔT , présentée entre la surface du corps et l'interface, reste à peu près constante, pendant tout le cours de la décomposition (fait qu'il aurait vérifié expérimentalement, en enfonçant des thermocouples à diverses profondeurs au sein du solide). Il propose ainsi, pour le temps de décomposition d'un bloc de carbonate de calcium, l'expression :

$$t = \frac{a^2 Q_D}{10 \Delta T \cdot 2 K}$$

en appelant a : la demi-épaisseur du bloc
 K : la conductibilité calorifique du produit décomposé
 Q_D : la quantité de chaleur consommée par la réaction
 par unité de volume

afin de comprendre l'expression donnée, nous pouvons écrire :
 chaleur propagée par conduction jusqu'à l'interface = chaleur consommée
 par la réaction à cette même interface.

Ce qui donne, si l'on suppose négligeables par rapport à la chaleur consom-
 mée par la réaction, les énergies calorifiques nécessaires pour échauffer
 et l'oxyde de calcium formé et le carbonate de calcium initial :

$$K \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_{x=0} = Q_D v' \quad (6)$$

si v' est la vitesse d'avance de l'interface $= \frac{dE}{dt}$

ou encore d'une manière approchée :

$$K \frac{\Delta T}{E} = Q_D v'$$

et comme ΔT est supposé constant et indépendant de E , nous aurons :

$$t = \int_0^a \frac{Q_D E}{K \cdot \Delta T} dE = \frac{Q_D a^2}{2K \cdot \Delta T}$$

Pour que cette intégration soit possible, il faut que ΔT soit constant; l'ex-
 pression (5) est donc approchée et son application doit se faire avec beau-
 coup de réserve.

*§) Etudes considérant principalement les échanges thermiques réalisés
 entre le corps et le milieu ambiant :*

Une toute autre approche du problème, correspondant au deuxième type
 de travaux, précédemment indiqué, et ne considérant comme important que les
 échanges thermiques effectués entre le milieu ambiant et le solide et non
 ceux réalisés à l'intérieur même du corps cristallisé, a été donnée par SMITH
 et TOPLEY en 1931 (12). Les auteurs affirmaient "que la différence de tem-
 pérature existant entre la face externe du cristal et l'interface pouvait être
 considérée comme négligeable, même lorsque la conductibilité calorifique
 du produit résultant de la décomposition était très faible". Seule importait
 donc, la différence de température présentée entre la surface du solide et le
 four, et non celle de l'interface vis à vis de la surface. Ils supposaient
 qu'ils avaient presque immédiatement, entre le produit et le four, l'établis-
 sement d'un équilibre thermique : la chaleur gagnée (principalement par ra-
 diation) par le solide étant à chaque instant compensée par la consommation
 d'énergie due à la réaction endothermique. Pour simplifier les données, le
 produit considéré était assimilé à "un corps noir". Les auteurs calculaient
 ainsi la température de surface du cristal qui était confondue avec celle de
 l'interface réactionnelle. COOPER et GARMER (70) et ANOUS, BRADLEY
 et COLVIN (71) en voulant vérifier expérimentalement la théorie émise par
 SMITH et TOPLEY, éprouvèrent quelques difficultés à expliquer l'invariabilité
 de la différence de température relevée entre le four et l'intérieur du solide,

pendant la majeure partie de la décomposition. En effet, au cours de la dissociation du produit, l'interface diminue de surface, ce qui entraîne un affaiblissement de la vitesse de réaction, et donc un amoindrissement d'énergie consommée pour un gain à peu près constant de chaleur, par radiation et convection, à partir du milieu ambiant. Ceci ne peut se traduire que par une élévation de température au centre du cristal, au fur et à mesure de la progression de l'interface. Les auteurs ont été ainsi amenés, pour expliquer la constance approximative de la température au centre, en contradiction avec leur théorie, à reconnaître qu'il fallait certainement tenir compte du transfert de chaleur à l'intérieur du solide.

γ) Etude comportant un simple bilan énergétique :

Tout récemment, MAURAS (5) étudia la question sous un angle différent. Selon lui : "Pour une vitesse de chauffe lente et convenablement choisie, il arrive un moment où l'énergie calorifique est intégralement utilisée pour effectuer la dissociation, et la température du système reste constante : on mesure à cet instant la vitesse vraie de dissociation isotherme et isobare ". En faisant un bilan énergétique, il arrive à l'équation :

$$K \Delta T = \left[C_p (1-\alpha) + 0,56 C_p' \alpha \right] \frac{dT}{dt} + \frac{Q_T}{100} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (7)$$

ΔT : écart de température enregistré à l'aide d'un thermocouple différentiel dont une soudure est plongée dans une cavité d'un bloc homogène, et l'autre située dans une deuxième cavité tout à fait similaire à la première, et sur les parois de laquelle le solide est aggloméré.

α : fraction décomposée

C_p et C_p' : chaleurs spécifiques du CO_3Ca et du CaO

Q_T : quantité de chaleur consommée par une mole se décomposant à la température T .

K : conductibilité calorifique du système.

Nous voyons qu'il établit l'équation (7) en faisant un simple bilan énergétique ne tenant aucunement compte du caractère interfacial de la réaction. Nous avons déjà signalé combien un tel procédé nous semblait peu justifié.

De plus nous nous permettrons de formuler une remarque d'un autre ordre, concernant la détermination de l'énergie d'activation de la réaction : selon l'auteur pour une certaine vitesse de chauffe, la température (relevée à l'intérieur de la cavité contre les parois de laquelle le produit est aggloméré) étant constante et la valeur de $\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]$ (vitesse de la variation de la fraction décomposée) l'étant aussi, la pente de la droite représentant $\log \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous donne l'énergie d'activation de la décomposition.

Or rien ne prouve que, si $\frac{d\alpha}{dt}$ est constant, la vitesse de progression de l'interface $\frac{dE}{dt}$ lui soit égale ou même proportionnelle, et qu'ainsi la pente de la droite représentative de $\log \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$ nous fournisse véritablement l'énergie d'activation réelle de la réaction. La faible valeur de cette dernière, ainsi déterminée, vient corroborer notre remarque hier qu'on puisse encore l'attribuer à la perturbation apportée à la cinétique de décom-

position par les phénomènes dits d'impédance, susceptibles de jouer un rôle important lors de la dissociation d'un solide pulvérulent comprimé.

c) Conclusion

Le transfert de chaleur lié à une décomposition endothermique de solide a donc fait l'objet d'un certain nombre de travaux expérimentaux et théoriques.

Les études formelles tenant compte du caractère interfacial de la réaction ont considéré le problème suivant deux points de vue; ainsi les échanges thermiques principalement envisagés sont :

- soit ceux s'effectuant à l'intérieur même du solide : l'étude n'ayant été menée en toute rigueur que pour une transformation s'effectuant à l'interface sous une température constante : celle de l'équilibre (le processus global étant alors entièrement gouverné par le seul transfert de chaleur)(73)
- soit ceux se réalisant entre l'ensemble du solide et le four, ramenant la question à l'évaluation de la température du solide, supposée uniforme, en connaissant simplement la seule température fixe et repérable, celle du milieu ambiant.

3. POSITION ET DONNEES DU PROBLEME.

Si nous reprenons la question dans le but de déterminer la perturbation apportée par le transfert de chaleur, aux lois cinétiques classiques de décomposition qui ont été établies en supposant une température constante dans le temps et dans l'espace pendant tout le cours de la réaction, nous voyons d'après les études précédentes, qu'il faudrait tenir compte pour être rigoureux, à la fois des échanges thermiques s'effectuant entre le four et le corps, et de ceux se réalisant à l'intérieur même du solide. Mais, étant donnée la complexité de la question, nous nous bornerons, à l'instar des auteurs précédemment cités, à n'en considérer qu'un seul aspect, c'est-à-dire à n'étudier que la variation de température à l'intérieur du solide, en supposant la température de la surface de ce dernier, constante pendant tout le cours de la décomposition. Nous n'envisagerons donc pas les échanges thermiques effectués principalement par rayonnement et convection, entre le milieu ambiant et le solide.

Nous nous proposons, dans ces conditions, d'étudier la cinétique apparente d'un processus de décomposition endothermique d'un bloc de solide dont la température en surface est maintenue constante et dont la cinétique propre de réaction est caractérisée : par une nucléation instantanée, immédiatement suivie par une croissance extrêmement rapide en surface, et par une progression à vitesse constante de l'interface ainsi formée. Rappelons que la loi formelle de décomposition ainsi définie est plus couramment connue, sous sa forme relative à une particule sphérique :

$$(1-a) \quad \frac{1}{3} = 1 - \frac{k_2 t}{r_0} \quad (1)$$

II. ETUDE PROPREMENT DITE

1. EQUATIONS PROPOSEES.

Il nous semble que dans les conditions énoncées plus haut, des équations calquées sur celles proposées par HASLAM et SMITH (73), mais n'étant plus limitées au seul processus de transfert de chaleur, seraient souhaitables pour décrire exactement le problème ainsi posé.

a) Equations générales.

α) Solide semi-infini :

A leur exemple, nous considérerons ainsi tout d'abord, un bloc semi-infini de solide. Nous écrirons donc, étant bien entendu que les seuls échanges énergétiques considérés ne s'opèrent que par conduction et qu'ainsi nous pouvons appliquer la loi de Fourier :

1) Equations de la propagation de la chaleur :

$$\text{dans le milieu 1 : } \frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1^2 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad \text{pour } x < E \quad (8)$$

$$\text{dans le milieu 2 : } \frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2^2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad \text{pour } x > E \quad (9)$$

2) Cinétique chimique :

$$\frac{dE}{dt} = k'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_E}} \quad (E, \text{ étant la variable désignant la position de l'interface}) \quad (10)$$

en supposant donc une vitesse constante pour la progression de l'interface (77) et en appliquant à la variation de cette constante de vitesse avec la température, la loi d'Arrhénius.

3) Conservation de l'énergie à l'interface :

$$-K_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{E-\epsilon} dt = Q_D dE - K_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{E+\epsilon} dt \quad (11)$$

avec comme conditions limites et initiales à appliquer à (8) et (9).

pour $t = 0$ et pour n'importe quel $x > 0$ $T_2 = T_0$

pour $x = +\infty$ et pour n'importe quel $t \geq 0$ $T_2 = T_0$

pour $x = 0$ et pour n'importe quel $t \geq 0$ $T_1 = T_s$

et pour $x = E$; $T_1 = T_2 = T_E$

En combinant (10) et (11), nous obtenons :

$$-K_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{E-\epsilon} = Q_D k'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_E}} - K_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{E+\epsilon} \quad (12)$$

A notre avis, seul, cet ensemble d'équations traduit exactement le processus de décomposition endothermique (et même exothermique) d'un bloc semi-infini de solide inorganique dont la température en surface reste constante. En effet, il est bien tenu compte du caractère interfacial de la réaction, et de la discontinuité qu'engendre cette interface, dans la propagation de la chaleur à travers le solide en décomposition. Ces équations ne sont en quelque sorte que celles proposées par HASLAM et SMITH, mais avec la différence fondamentale suivante: la température de l'interface pendant tout le cours de la décomposition ne reste pas constante et est différente de la température de l'équilibre réactionnel. Malheureusement, cette dernière hypothèse ne simplifie pas le problème et l'ensemble des expressions est difficile à résoudre, l'équation aux dérivées partielles étant non linéaire. De plus, nous avons considéré un solide semi-infini difficilement réalisable en pratique ce qui nous a amené à envisager le cas plus simple de la particule sphérique, d'autant plus qu'étant donnée la symétrie de cette dernière, toutes les directions possibles pour les échanges thermiques peuvent facilement être envisagées alors que pour le bloc semi-infini de solide, nous devions pour simplifier le problème ne considérer que les transferts effectués dans une seule direction.

β) Sphère.

1) Equations classiques de propagation de la chaleur:

$$\text{dans le milieu (1) } \frac{\partial T_1}{\partial t} = a_1^2 \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) \quad (13) \text{ pour } r_0 \gg r > E$$

$$\text{dans le milieu (2) } \frac{\partial T_2}{\partial t} = a_2^2 \left(\frac{\partial^2 T_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_2}{\partial r} \right) \quad (14) \text{ pour } 0 \leq r < E$$

2) Cinétique chimique:

$$-\frac{dE}{dt} = k'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_E}} \quad (15)$$

en supposant une vitesse constante pour la progression de l'interface (77) et en admettant que la variation de cette vitesse avec la température suit la loi d'Arrhénius.

3) Conservation de l'énergie à l'interface:

$$\cdot K_1 \left[4\pi r^2 \frac{\partial T_1}{\partial r} \right]_{E+\epsilon} dt = \left[4\pi r^2 \right]_E \cdot Q_D dE \cdot K_2 \left[4\pi r^2 \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r} \right]_{E-\epsilon} dt$$

avec toujours comme conditions limites: (16)

pour $r = r_0$ et pour n'importe quel temps: $t \gg 0 \quad T_1 = T_s$

et comme condition initiale:

au temps $t = 0$ pour n'importe quel rayon $0 \leq r < r_0 \quad T_2 = T_0$

pour $r = E \quad T_1 = T_2 = T_E$

b) Simplifications proposées.

Etant donnée la difficulté de résolution des équations ainsi écrites et pour le solide semi-infini et pour la sphère, nous nous sommes proposés des simplifications :

Dans l'équation (12) ou dans l'équation (16) qui lui est similaire on peut négliger le terme $K_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} \right)$ devant le terme $Q_D \cdot \frac{dE}{dt}$, ce qui revient à négliger la chaleur servant à l'échauffement du produit non décomposé par rapport à la chaleur consommée par la réaction. Cette approximation sera d'autant plus valable que T_2 sera plus proche de T_0 . Dans ces dernières conditions, nous pourrions de même ne pas tenir compte de la chaleur utilisée à l'échauffement du milieu 1 c'est-à-dire du produit résultant de la décomposition. Ainsi $\frac{\partial T_1}{\partial x}$ devient pratiquement indépendant de x . L'équation (12) par exemple s'écrit alors :

$$-K_1 \left(\frac{T_E - T_s}{E} \right) = Q_D \cdot \frac{dE}{dt}$$

ou encore :

$$-K_1 \left(\frac{T_E - T_s}{E} \right) = Q_D \cdot k'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_E}} \quad (17)$$

ceci revient à dire que nous supposons que la quantité de chaleur transmise à l'interface est intégralement consommée par la réaction. Nous pouvons schématiquement exprimer les simplifications proposées par les figures 18.

2. ETUDE DU PROBLEME EN TENANT COMPTE DES SIMPLIFICATIONS PROPOSEES.

a) Etude paramétrique

a) Solide semi-infini.

Nous avons vu qu'en supposant négligeables, par rapport à la chaleur consommée par la réaction, les énergies calorifiques nécessaires à échauffer le produit initial et le produit résultant de la décomposition, nous pouvions arriver à l'équation simplifiée suivante :

$$K \left(\frac{T_s - T_E}{E} \right) = Q_D \cdot k'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_E}} \quad (17)$$

avec

- $\left\{ \begin{array}{l} T_E : \text{température de l'interface variable avec } E \\ T_s : \text{température de surface à l'intérieur du solide pour } x = + \epsilon \\ K : \text{conductibilité calorifique de l'oxyde de calcium formé.} \\ k'_2 : \text{constante de vitesse d'avance de l'interface} \end{array} \right.$

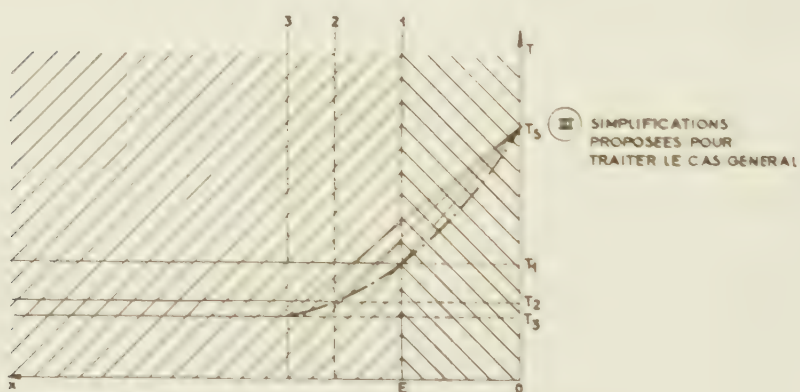
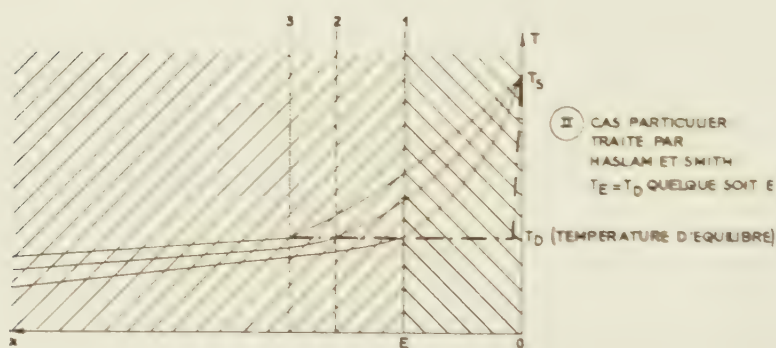
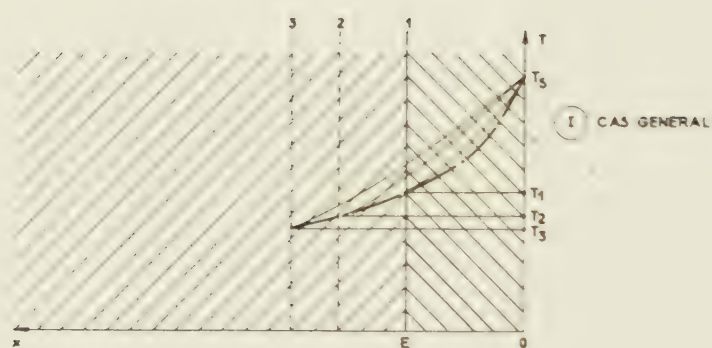


Fig.18. Evolution de T_E en fonction du temps.
Positions successives de l'interface 1.2.3.

Q_D : quantité de chaleur consommée par la réaction par unité de volume.

l'équation (17) peut se mettre sous la forme :

$$X (1 - T') = e^{-\frac{U}{T'}} \quad (18)$$

avec $X = \frac{K T_s}{Q_D k'_2 E}$ variable sans dimension

$T' = \frac{T_E}{T_s}$ variable sans dimension

$U = \frac{\Delta E_a}{RT_s}$ paramètre sans dimension

Pour une valeur donnée du paramètre U à chaque valeur de X correspond une valeur de T' , c'est-à-dire que nous pouvons tracer pour un corps considéré, la courbe représentative des variations de la température de l'interface avec X , et en tirant les variations de v' ou $\frac{1}{v}$, avec E ; et par là en déduire la courbe représentative de la fraction décomposée en fonction du temps et la comparer avec celle obtenue en supposant applicables les lois de la cinétique classique.

β) Sphère

Si nous considérons un grain de forme sphérique en appliquant à l'équation (16) les mêmes simplifications que précédemment, c'est-à-dire : flux de chaleur transmis à l'interface intégralement consommé par la réaction. Nous aurons d'une manière analogue :

$$-4\pi K_1 \left[\frac{T_s - T_E}{\frac{1}{r_0} - \frac{1}{E}} \right] = 4\pi E^2 \cdot Q_D \cdot k'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT_E}} \quad (19)$$

en rappelant que

- T_E : température de l'interface variable avec E
- T_s : température à la surface mais prise à l'intérieur du solide pour $r = r_0 - \epsilon$
- K_1 : conductibilité calorifique du produit décomposé .
- Q_D : quantité de chaleur consommée par la réaction par unité de volume.
- r_0 : rayon initial du grain non décomposé
- E : variant de r_0 à 0, caractérisant la position de l'interface.

L'équation (19) peut encore se mettre sous la forme :

$$Y (1 - T') = e^{-\frac{U}{T'}} \quad (20)$$

avec $Y = \text{variable sans dimension} = \frac{K_1 T_s}{r_o^2 Q_D k'_2 \left[\frac{1}{E} - \frac{1}{r_o} \right]} = \frac{A}{y(1-y)}$

en posant $A = \frac{K_1 T_s}{Q_D K'_2 \xi_o}$ (sans dimension) et $y = \frac{E}{r_o}$

$T' = \frac{T_E}{T_s}$ variable sans dimension

$U = \frac{\Delta E_a}{RT_s}$ paramètre sans dimension

La résolution de (18) est la même que celle de (20). Nous avons pu tracer les courbes représentatives de T' fonction de $\log \frac{1}{X}$ ou de $\log \frac{1}{Y}$ (fig. 10); il est à noter que ces dernières présentent un point d'inflexion.

Remarquons cependant une différence essentielle en ce qui concerne le solide semi-infini et le grain sphérique: pour le solide semi-infini X diminue continuellement lorsque E croît, alors que pour le grain sphérique, lorsque E grandit Y varie de $+\infty$ à $-\infty$ en passant par un minimum pour $y = \frac{1}{2}$;

T' présentera donc une valeur minimum pour $\frac{E}{r_o} = \frac{1}{2}$, ce qui peut facilement

s'expliquer: en effet plus la réaction progresse, plus la surface de l'interface diminue et plus par conséquent, la quantité de chaleur transmise par unité de surface de l'interface augmente alors que la quantité de chaleur consommée par la réaction, pour une même avance de l'interface devient moindre.

b) Applications numériques.

Nous présentons quelques applications numériques à la fois pour le solide semi-infini et pour la sphère, en considérant d'une part la déshydratation de la boehmite cristallisée et d'autre part la décomposition du carbonate de calcium. Nous rappelons que la déshydratation de la boehmite a fait l'objet de nombreux travaux, et que nous en avons déjà parlé lors de notre aperçu sur les différentes lois de cinétique chimique proposées en vue de rendre compte des décompositions de solide. De même, nous avons déjà signalé précédemment l'importance aussi bien théorique que pratique de la réaction de dissociation du carbonate de calcium (en particulier, la plupart des publications traitant du transfert de chaleur lié à une cinétique chimique sont relatives à cette décomposition).

a) Boehmite cristallisée:

Sans nous attarder sur le choix des données, nous nous bornerons à signaler que pour la détermination de celles-ci, nous nous sommes essentiellement basés sur le travail de GOTTON (30).

$\Delta H = 35.000 \text{ cal/mole}$
 $T_o = 800^\circ K$

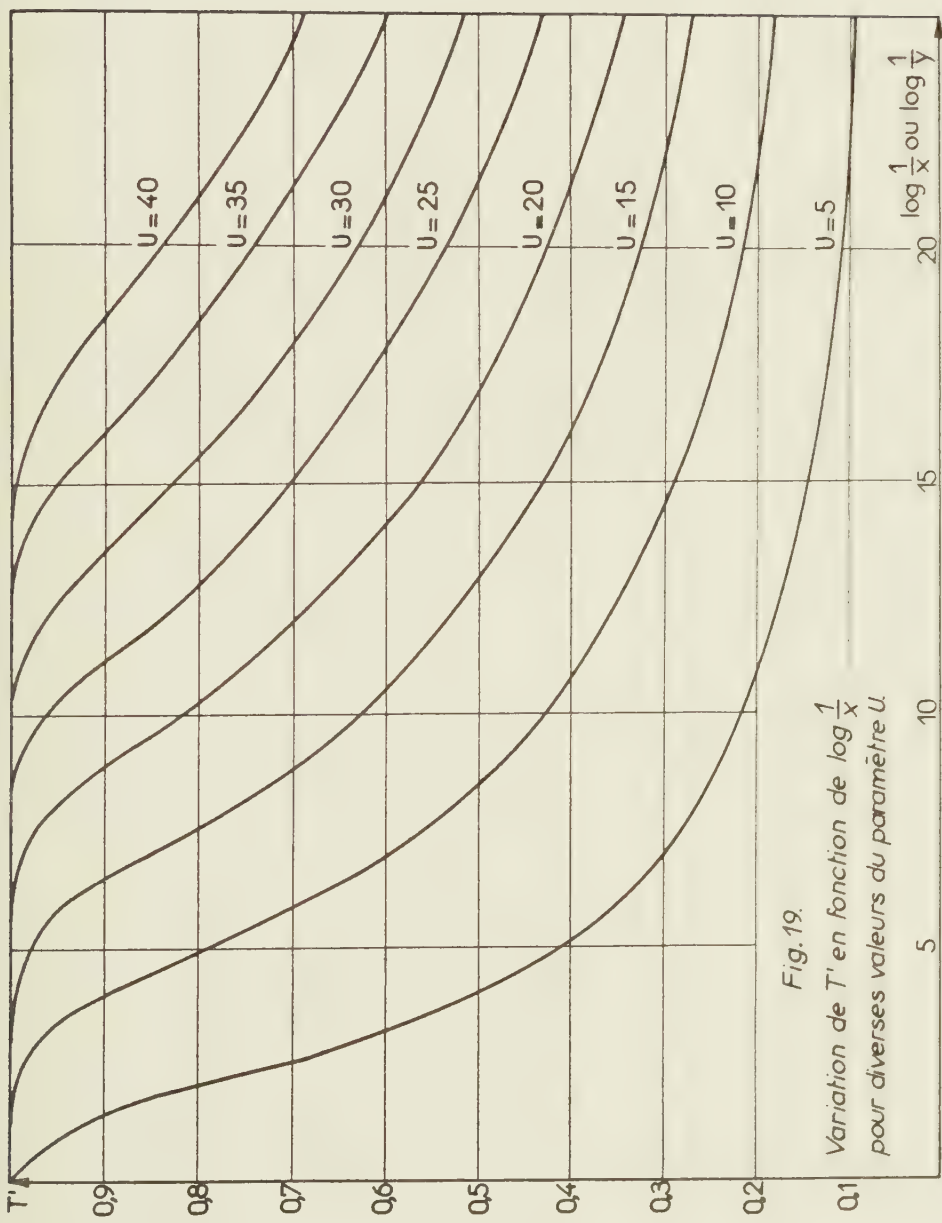


Fig. 19.
Variation de T' en fonction de $\log \frac{1}{x}$
pour diverses valeurs du paramètre U .

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_a = 42.000 \text{ cal/mole} \\ U = 26 \\ K = 0,042 \text{ U.C.G.S.} \\ k'_2 = 10^8 \text{ cm/sec et masse specifique} = 3 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right.$$

Ces données nous ont permis de calculer les variations de T' fonction de E et $\frac{1}{v}$, fonction de E (fig. 20) dont nous avons tiré les variations de la propagation de l'interface en fonction du temps (fig. 21).

β) Carbonate de calcium:

Considérant le grand nombre et la diversité des travaux et surtout des résultats concernant le carbonate de calcium, il nous a été difficile de faire un choix parmi les valeurs proposées. Cependant étant donné le dessein de ces calculs: une simple illustration numérique de l'effet perturbateur possible du transfert de chaleur sur une réaction donnée, nous avons pris simplement des valeurs nous semblant raisonnables. Nous n'attacherons donc pas de valeurs *réelles* aux résultats trouvés, leurs validités dépendant en premier lieu, de celles des valeurs de départ.

Nous avons choisi comme données de départ:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = 42.000 \text{ cal/mole} \\ \Delta E = 90.000 \text{ cal/mole} \\ K_1 = 10^{-3} \times 1,79 \text{ U.C.G.S.} \\ T_s = 1273^\circ \text{K} \\ U = 35 \end{array} \right.$$

• Solide semi-infini :

A l'aide des données ci-dessus, nous avons tracé les courbes représentatives de T' et $\frac{1}{v}$ fonctions de E et de la propagation de l'interface fonction du temps (fig. 22 et fig. 23).

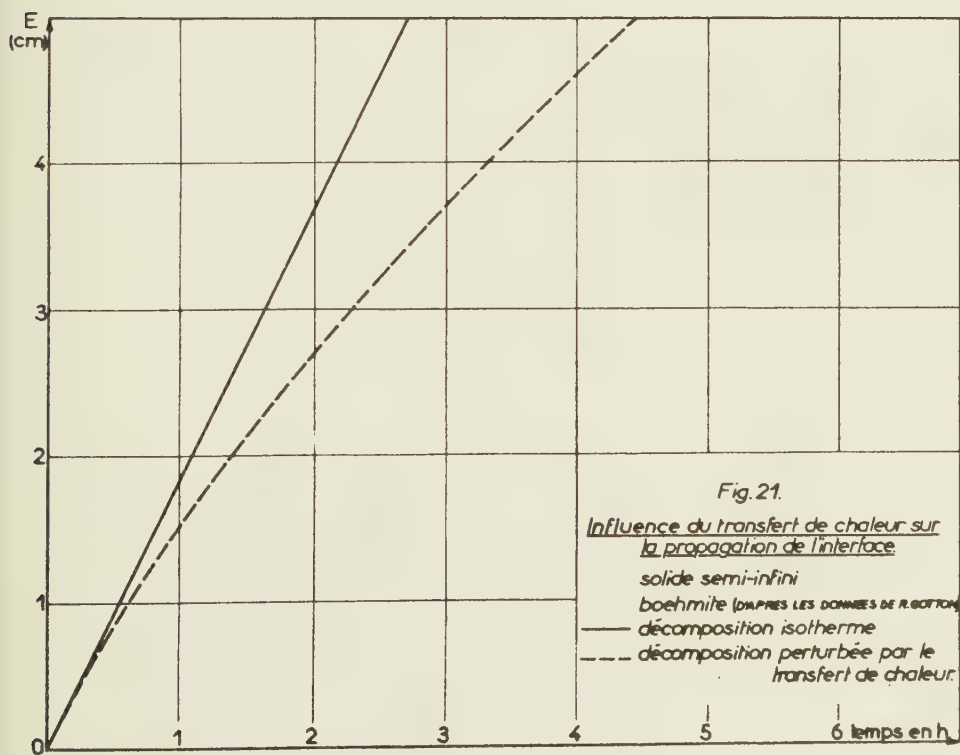
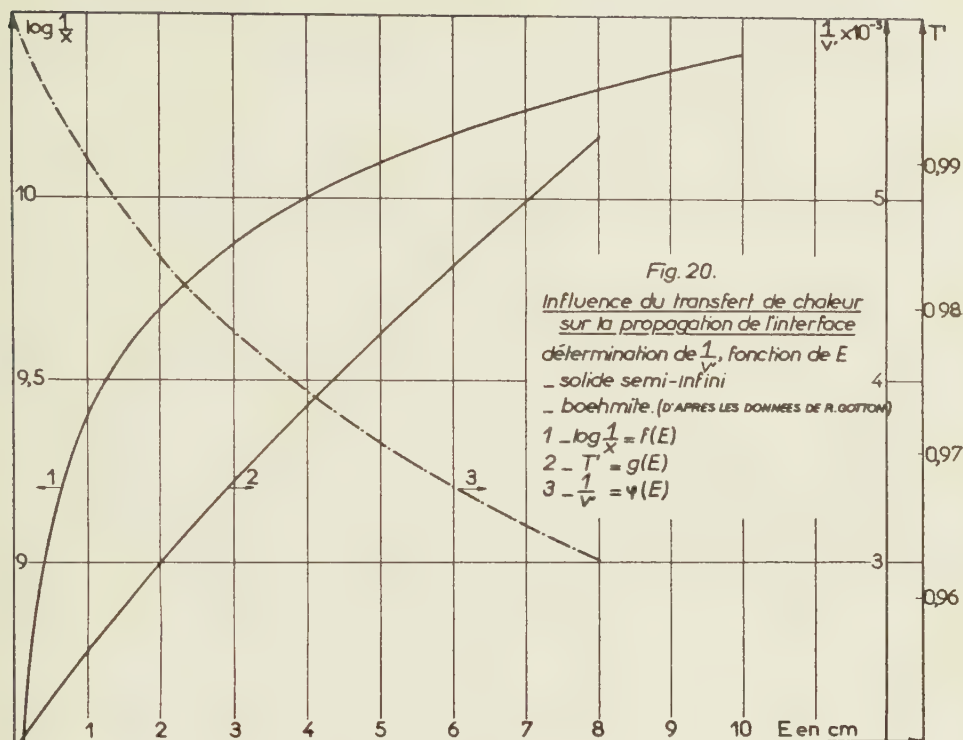
• Sphère :

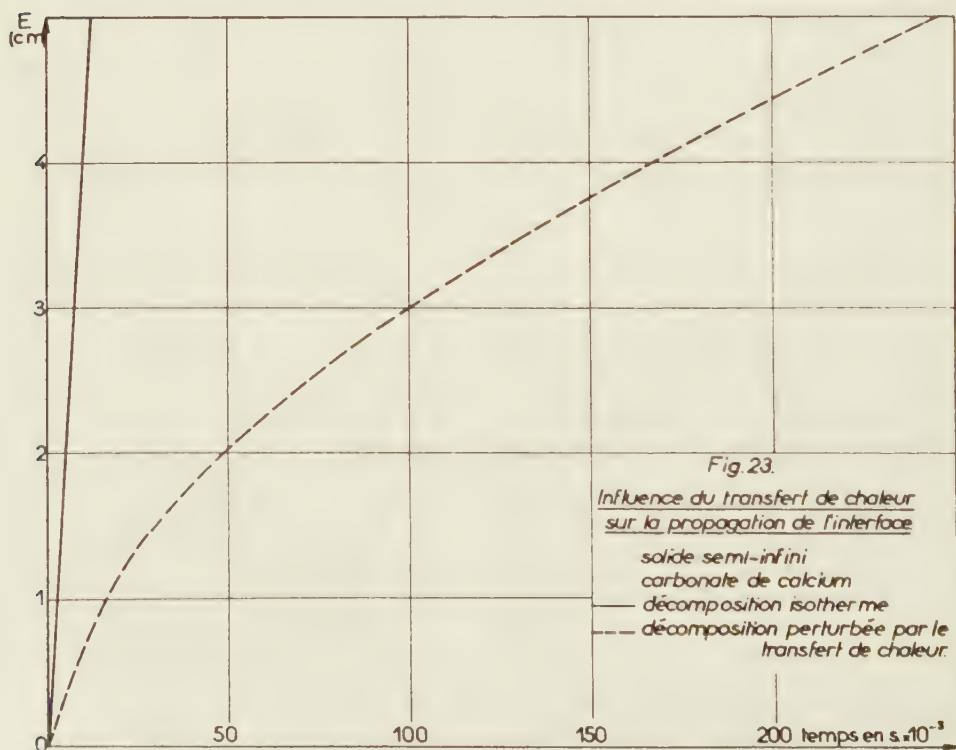
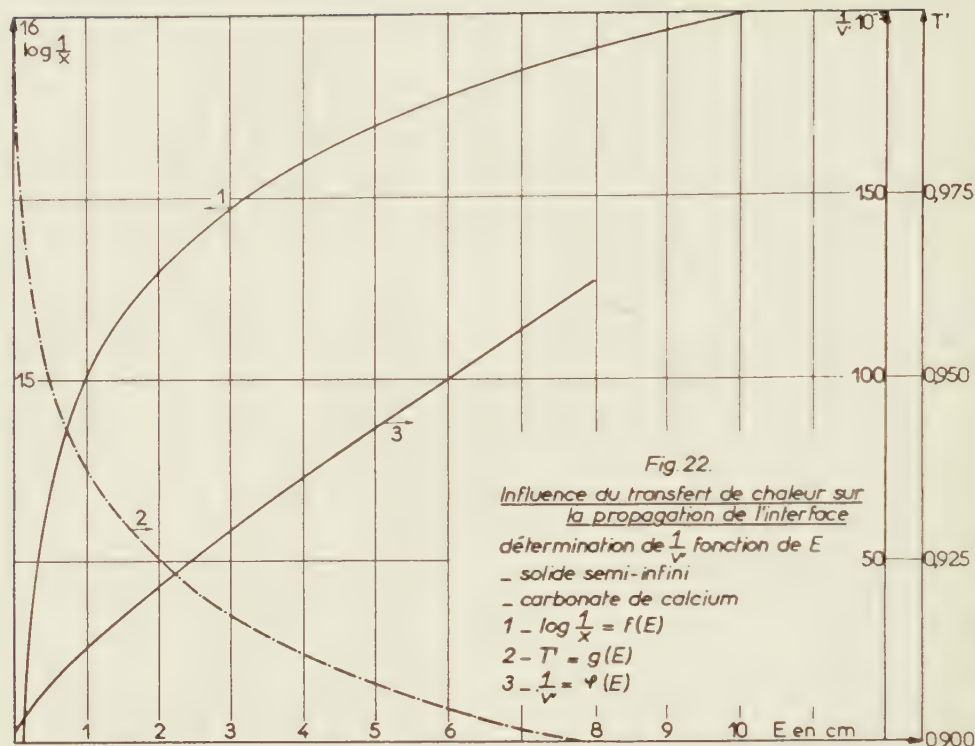
De même en considérant des particules sphériques de rayon

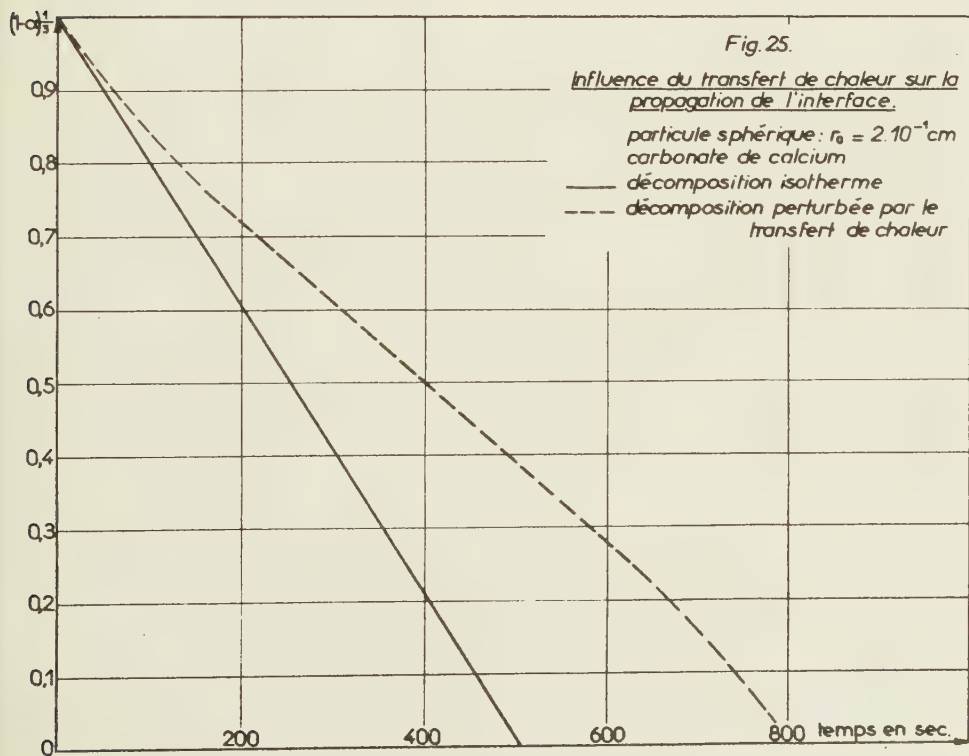
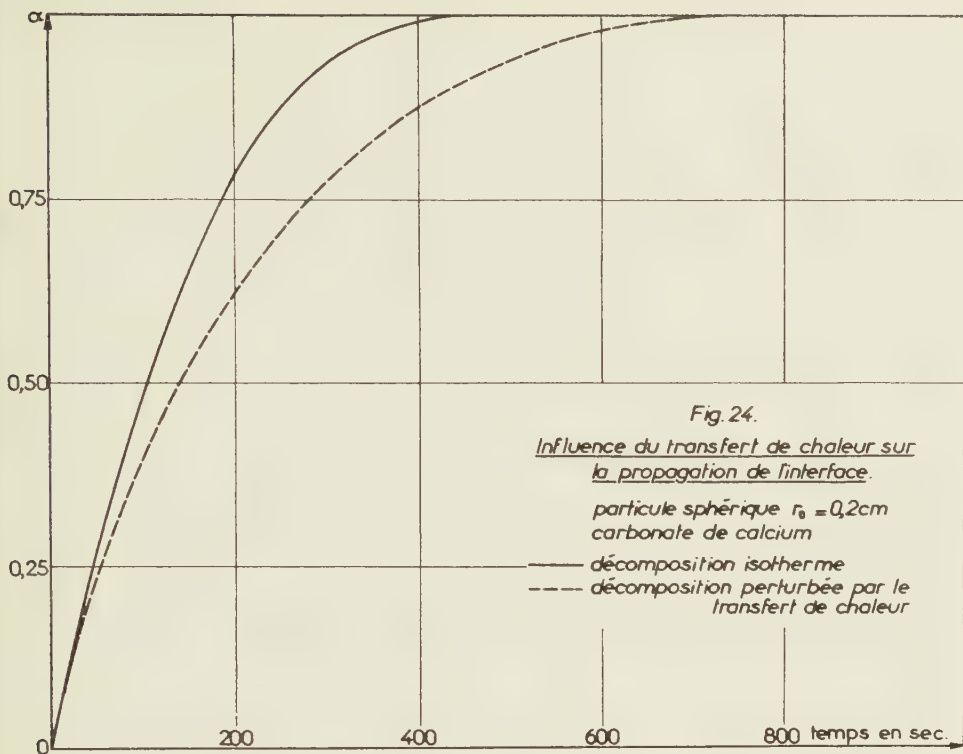
$r_0 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}$, nous avons représenté les variations de la fraction décomposée en fonction du temps (fig. 24) et pour visualiser l'effet perturbateur du transfert de chaleur nous avons porté graphiquement les variations de $(1 - \alpha)^{1/3}$ fonction du temps (fig. 25) en rappelant que pour une cinétique de décomposition "idéale" (température constante dans le temps et dans l'espace) la représentation de $(1 - \alpha)^{1/3}$ fonction du temps est une droite de pente :

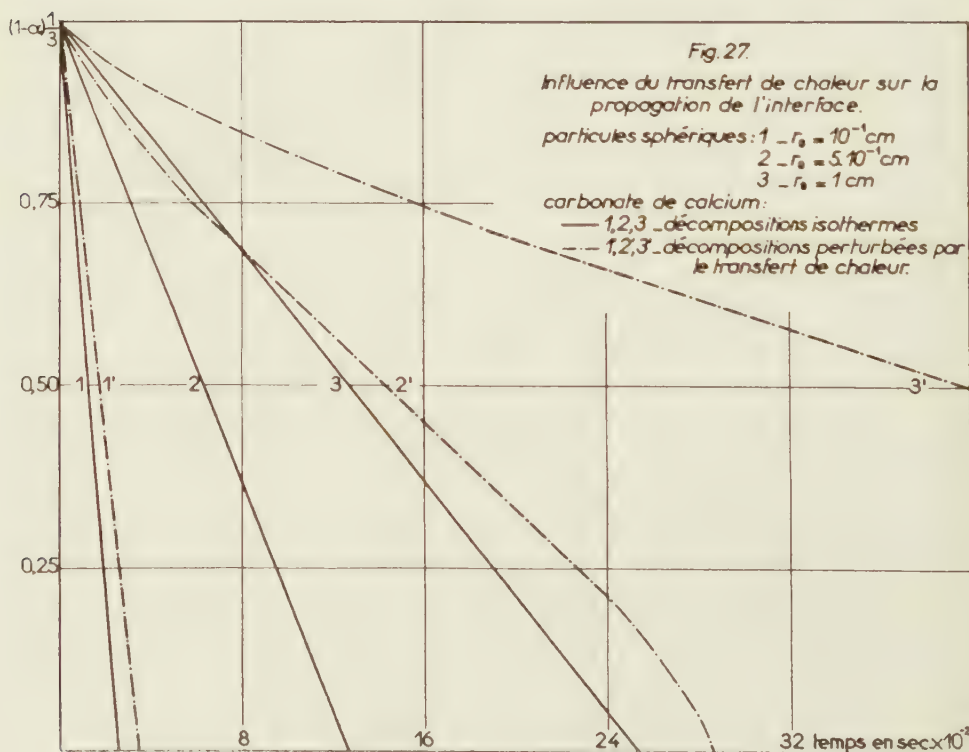
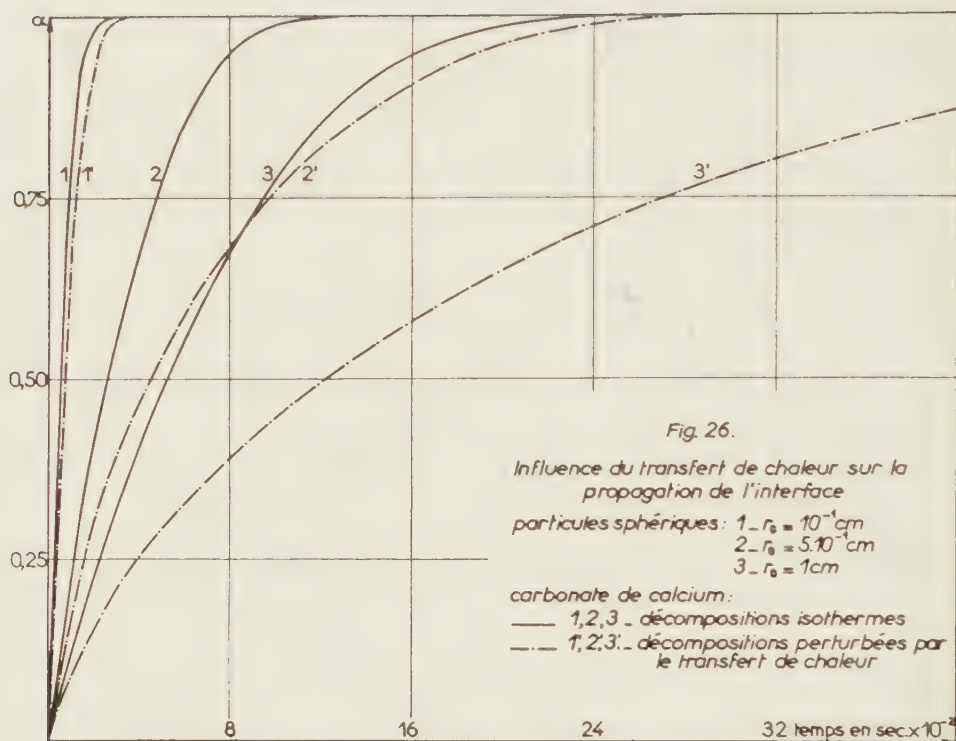
$$k_2 = k'_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{R T_s}}$$

De plus nous avons effectué ces calculs pour différents rayons initiaux de la particule (fig. 26 et fig. 27).









c) Remarques sur les résultats obtenus :

En considérant les résultats obtenus, on se rend parfaitement compte que l'effet endothermique ne peut jouer un rôle que si l'échantillon a une certaine épaisseur ou encore un rayon initial suffisamment grand.

D'autre part, si nous considérons les particules sphériques, nous voyons que les courbes représentatives de $(1 - \alpha)^{1/3}$ fonction du temps, tenant compte du refroidissement de l'interface et donc de l'endothermicité du phénomène, présentent un point d'inflexion pour $\frac{E}{r_0} = \frac{1}{2}$; en effet

$(1 - \alpha)^{1/3} = \frac{E}{r_0}$ et nous avons vu précédemment que la vitesse d'avance de

l'interface passe par un minimum pour $\frac{E}{r_0} = \frac{1}{2}$. Donc, si nous négligeons,

comme il est souvent le cas dans l'étude des courbes représentatives de la fraction décomposée en fonction du temps (fait que nous avons déjà signalé dans les chapitres précédents), les débuts et fins de réaction, nous pouvons assimiler la portion de courbe restante à une droite, ayant pour pente celle de la tangente à la courbe au point d'inflexion, c'est-à-dire au point correspondant à $\frac{E}{r_0} = \frac{1}{2}$ ou $(1 - \alpha)^{1/3} = \frac{1}{2}$. Ce faisant, la loi "idéale" $(1 - \alpha)^{1/3}$

peut être dite applicable, mais nous faisons alors simplement une erreur dans la détermination de k_2 et donc dans le calcul de l'énergie d'activation.

III. CONCLUSION

Dans cette étude relative au phénomène de transfert de chaleur, lié à une décomposition endothermique de solide minéral, nous avons vu qu'il était difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, d'exprimer mathématiquement et d'une manière rigoureuse l'ensemble du problème. Nous avons aussi été amenés à introduire certaines simplifications. Ceci nous a permis de représenter dans certaines conditions bien déterminées, la progression du processus global, et de nous rendre ainsi compte de l'effet possible du transfert de chaleur sur la propagation de l'interface.

En supposant constante la température en surface du solide, nous avons proposé des équations générales pour un bloc semi-infini et pour une particule sphérique. Etant donnée la difficulté de résolution de ces expressions qui, cependant, permettraient à l'aide de calculateurs électroniques de résoudre numériquement le problème (78), nous avons été amenés à des simplifications. Ainsi nous avons considéré comme négligeables par rapport à la quantité de chaleur consommée par la réaction, les énergies calorifiques nécessaires à échauffer et le produit initial et le produit résultant; hypothèse qui semble assez justifiée, tout du moins si nous considérons des réactions fortement endothermiques et des solides à faible capacité calorifique. Il est évident que si la température initiale du corps est très inférieure à la température du four, et si nous voulons toujours regarder comme valables les simplifications proposées, la supposition d'une faible capacité calorifique pour le produit initial et le produit résultant devient très importante, étant donné le fort gradient de température existant alors, dans le solide. Et ce n'est que lorsque

le corps est préchauffé avant sa décomposition, à une température voisine de celle de l'équilibre dans les conditions opératoires données, que nous sommes le plus près du cas considéré dans cet exposé.

Nous pouvons en outre remarquer que d'après nos résultats, quel que soit le solide envisagé, la valeur de la température interfaciale varie peu avec l'épaisseur du corps décomposé. Ceci nous permettrait d'expliquer la différence constante de température relevée par WUHRER (19) entre la surface du solide et l'interface pendant la majeure partie de la réaction; de même que l'invariance, signalée par d'autres auteurs, de la température mesurée à l'intérieur du solide lors de la décomposition.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU TRANSFERT DE MASSE

I. INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE

1 - POSITION DU PROBLEME.

Après avoir considéré rapidement l'effet possible du transfert de chaleur, sur une cinétique de décomposition endothermique de solide, en envisageant le cas du cristal unique, dont la température en surface reste constante, le rôle du transfert de masse étant tenu pour négligeable, nous étudierons le problème complémentaire de l'influence possible du transfert de masse compte tenu d'une température constante et égale en tous points à l'intérieur du solide.

Nous rappellerons en effet, que généralement la difficulté rencontrée dans les études cinétiques réside en majeure partie dans le fait que la vitesse observée est soit entièrement, soit partiellement déterminée par celle du transfert de chaleur ou de masse.

Ainsi, depuis longtemps, le problème du transfert de masse lié à la cinétique des réactions chimiques homogènes (79,80), ou hétérogènes (81 à 83) ou encore produites en système hétérogène (84) a intéressé grand nombre de chercheurs. Les revues sur ce sujet sont donc relativement fréquentes (85); et il existe ainsi de nombreuses publications ou livres fondamentaux concernant ces questions (86 à 89).

Tous ces livres et revues bien que présentant un intérêt fondamental certain, ne concernent cependant généralement que l'étude des cinétiques homogènes et hétérogènes, avec quelques références relatives aux réactions en système hétérogène, concernant principalement les réactions du type: solide₁ + solide₂ → solide₃ et les réactions d'oxydation avec formation de couche protectrice.

Il est évident que pour le travail proposé concernant les problèmes de transfert de masse liés aux phénomènes cinétiques, la question présente plus de difficultés lors de l'étude des réactions se produisant dans les systèmes hétérogènes, telles que celles qui nous intéressent, que lors de la considération des transformations du type homogène ou même hétérogène. En effet, une variable supplémentaire entre un jeu: celle correspondant à la surface de l'interface évoluant au cours du temps, qui introduit dans les équations susceptibles d'être posées, une difficulté supplémentaire. Cependant, les réactions d'oxydation ou réduction souvent mêlées à un transfert de masse ont été assez fréquemment considérées (90).

D'après certains auteurs les phénomènes d'oxydation sont tout à fait similaires des décompositions de solide, les différences remarquées dans les cinétiques respectives de ces deux processus n'étant imputables qu'au seul transfert de masse. Ainsi par exemple dans une publication récente (91) une loi de MAMPEL, établie pour une décomposition de solide, était utilisée

pour décrire l'évolution du phénomène chimique d'oxydation. De même, DELMON (92) en supposant négligeable tout processus de transfert de masse, proposait d'appliquer directement les expressions obtenues pour les cinétiques de réduction. C'est ainsi que ce dernier auteur, préconisait, afin d'éliminer ce qu'il appelle la "diffusion intragranulaire" l'utilisation d'une poudre non poreuse pour l'étude cinétique de la réduction de l'oxyde de nickel, et la mise en œuvre d'une agitation constante du réacteur afin de supprimer toute "diffusion intergranulaire". Puis il supposait valables toutes les théories et lois proposées pour les décompositions de solide. Notons que l'auteur déconseillait ainsi à tout cinéticien s'intéressant à des transformations se produisant en système hétérogène, l'utilisation de réacteur dit à "lit fixe", type de réacteur obligatoirement employé par tout expérimentateur utilisant une balance à enregistrement continu pour suivre la réaction. Rappelons que DUNOYER (90) avait déjà proposé dans un but similaire (élimination du transfert de masse intergranulaire) l'emploi d'un dispositif voisin de ceux utilisés dans le cas de la catalyse en lit fluidisé, pour l'étude d'une réduction d'oxyde pulvérulent. De même PARRAVANO en 1952 (93) préconisait l'utilisation d'un réacteur à lit fixe et courant forcé.

Nous ne savons si réellement, les cinétiques chimiques de réduction ou d'oxydation de solide sont, comme le pensent ainsi certains auteurs, tout à fait similaires de celles des dissociations de cristaux, le transport de masse intraréticulaire nous semblant par exemple, difficile à éliminer. Il n'en reste néanmoins que, dans ces deux types de réactions se déroulant en système hétérogène, le transfert de masse joue un rôle très différent, et l'étude de son influence sur la cinétique chimique proprement dite ne se présentera pas de la même manière dans l'un et l'autre cas. En effet, si le transport du gaz réagissant jusqu'à l'interface joue *nécessairement* un rôle dans une réaction d'oxydation, par contre le transfert du gaz, produit lors d'une dissociation, loin du lieu réactionnel, ne sera susceptible d'influencer l'allure du processus que si la vitesse de décomposition chimique est sensible à la pression du gaz dégagé, par exemple si la dissociation considérée est une réaction équilibrée dans les conditions d'étude. Dans le premier type de réaction, le transfert de masse joue donc un rôle primordial, alors que dans le deuxième, son influence est secondaire, et son effet est avant tout perturbateur.

2 - DECOMPOSITION DE SOLIDE ET TRANSFERT DE MASSE.

C'est SMITH (12), qui le premier introduisit la notion et le terme dit "d'impédance". Le produit résultant d'une dissociation peut, s'il est plus ou moins perméable au gaz émis, causer un retard au dégagement de celui-ci; et c'est cette résistance nouvelle apportée au départ gazeux, qui a été dénommée "impédance". Du fait de cette accumulation de produit volatil à l'interface, l'allure de la progression ultérieure de cette dernière va être affectée: "d'une part, parce que la vitesse est alors la différence entre celles des deux réactions concurrentes de la dissociation supposée réversible, et d'autre part parce que ces vitesses sont elles-mêmes fonctions des concentrations des molécules d'eau à l'interface" (12). SMITH et TOPLEY (12, 14) proposent pour éliminer cet effet dit "d'impédance", de procéder par extrapolation afin d'obtenir les données cinétiques correspondant à une épaisseur nulle du produit décomposé.

1) Etudes qualitatives :

Depuis la conception du phénomène d'impédance, tous les cinéticiens traitant d'une décomposition de solide, ont craint et cherché à éliminer son influence; c'est ainsi que divers auteurs (30) ont proposé de toujours travailler sous vide poussé, et ont conseillé par exemple l'emploi de thermobalance à enregistrement continu, dans l'enceinte de laquelle pouvait être maintenu un vide de 10^{-3} mm de Hg et même de 10^{-4} mm de Hg (Balance Mac-Bain). Et c'est assez fréquemment que des anomalies, ou des difficultés rencontrées dans l'interprétation des courbes expérimentales, ont été, parfois sans étude plus poussée, attribuées à l'effet perturbateur du transfert de masse. Il faut dire que lors de l'utilisation d'échantillons pulvérulents, l'influence parfois prédominante du transfert gazeux à travers le tas de poudre, avait pu être mise en évidence sans ambiguïté possible. À notre connaissance, ZAWADSKI et VALLET (2, 35) furent parmi les premiers à montrer que dans certaines conditions, le transfert de masse pouvait gouverner entièrement certains processus de dissociation. ZAWADSKI, en particulier, en considérant la décomposition d'une poudre de carbonate de calcium effectuée sous vide et en tube long et étroit observa qu'à basses températures, il obtenait même en faisant varier 10 fois la masse initiale de carbonate, toujours le dégagement d'une quantité égale de CO_2 par minute; l'effet n'étant plus observé à haute température. Apparemment, seule la couche supérieure de produit prenait part à la réaction. L'auteur en déduisait que le départ de CO_2 s'effectuant à travers les chemins ou fissures du produit résultant, était l'étape déterminante du processus global. Par la suite, d'autres chercheurs ont de nouveau signalé que le transfert de masse pouvait régir entièrement le phénomène de dissociation (15, 9). Nous insisterons, en particulier, sur une étude récemment publiée par MARCELLINI et TEICHNER (94), mettant parfaitement en évidence l'importance du processus de transfert gazeux. Les auteurs ont montré que la dissociation d'une poudre microcristalline d'hydroxyde de nickel, effectuée sous vide poussé, ou encore sous pression d'hélium (l'eau dégagée étant piégée), admet un ordre apparent qui dépend de la forme de la nacelle opératoire, avec mise en évidence d'un front de réaction global qui se déplace à vitesse constante, parallèlement au fond du creuset. La progression de la décomposition se fait donc à l'échelle du tas de poudre et ne se produit pas simultanément dans tous les grains de l'échantillon. La différence de couleur, existant entre le produit initial, jaune pâle et le produit résultant, jaune vert, permet la mise en évidence de ce front global de décomposition, dont le déplacement a même pu être filmé. Les auteurs estiment que la cinétique du processus est déterminée par "l'impédance" qu'offre au passage de la vapeur d'eau l'hydroxyde de nickel décomposé et supposent qu'à l'intérieur de l'échantillon s'établit un gradient vertical de pression, celui-ci disparaissant lorsqu'ils n'opèrent plus sous vide; en particulier, le front global de décomposition cesse d'être visible lorsqu'ils travaillent en atmosphère d'Hélium ($P = 5$ mm ou 0,5 mm), l'eau dégagée n'étant plus piégée.

Notons que la constance de la vitesse de déplacement de l'interface globale, pendant toute la durée de l'expérience, conduit MARCELLINI et TEICHNER à admettre que: "le passage de la vapeur d'eau engendrée, à travers l'oxyde de nickel formé ne dépend pas de la hauteur de celui-ci", fait en lui-même difficile à expliquer.

2) Etudes théoriques.

Nous voyons donc, que le phénomène dit "d'impédance" est resté plutôt dans le domaine intuitif, en effet, à notre connaissance, il n'y a que peu de tentatives faites pour rendre compte mathématiquement de l'ensemble du problème : transfert de masse lié à une décomposition de solide. Nous avons rapporté ci-dessous quelques unes d'entre elles.

Généralement, les auteurs sont amenés à distinguer deux cas : le solide étudié forme un bloc compact ou le solide est à l'état divisé. Dans le premier cas, la vitesse observée est dépendante d'un transport qui peut être soit intragranulaire (transfert dans les pores) soit intraréticulaire (migrations d'ions à travers le réseau); alors que, dans le deuxième cas, il faut de plus tenir compte d'un transport de gaz dans les espaces intergranulaires.

a) Transfert de masse gouvernant entièrement le phénomène.

Quelques publications traitent la question, en considérant comme prépondérant le transfert de masse, la marche du phénomène global étant ainsi supposée n'être gouvernée que par ce seul processus. Des études de ce genre, ont été en particulier présentées par BOULANGER et URBAIN en 1911 (95), ces auteurs envisageant le cas du cristal unique. Un peu plus tard en 1936, VALLET (35), traite celui de l'échantillon pulvérulent.

a) Cristal unique :

BOULANGER et URBAIN ont ainsi étudié l'efflorescence d'un cristal placé dans une atmosphère sèche et illimitée. Ils supposaient que "l'efflorescence progressait de la périphérie vers le centre du grain, dans la mesure où la vapeur d'eau émise pouvait diffuser à travers la couche effleurie qui l'enrobait". Les auteurs considéraient que le processus global était donc entièrement commandé par le transfert de l'eau de l'interface à une distance éloignée du solide; la réaction même de dissociation étant implicitement supposée très rapide et produite dès que la pression à l'interface devenait du fait du transport de masse, légèrement inférieure à celle de l'équilibre.

b) Echantillon pulvérulent :

Un peu plus tard, VALLET (35) en se basant sur le travail de BOULANGER et URBAIN, imagina, pour la déshydratation d'un échantillon pulvérulent, un mécanisme tout à fait analogue à celui proposé par ces auteurs pour rendre compte de l'efflorescence d'un cristal unique. La cinétique du processus global était donc toujours supposée n'être régie que par le seul transfert de masse. D'après VALLET (35) si on considère un échantillon pulvérulent, dont la décomposition est une réaction réversible à équilibre monovariant, et si on le chauffe sous vide et à température constante : "même en admettant que tous les grains commencent à se dissocier en même temps, la réaction s'arrêtera rapidement pour les grains situés à l'intérieur du tas de poudre ou contre les parois du creuset. La vapeur d'eau ayant du mal à s'échapper atteint alors rapidement la tension de dissociation p_e de l'hydrate à la température considérée. La décomposition initiale s'arrêtera donc très vite à l'intérieur du tas, et ne se poursuivra au début, que dans la couche superficielle". Rappelons que l'auteur suppose à l'instar d'URBAIN et BOULANGER que la réaction se fait immédiatement dès qu'on s'éloigne un peu des conditions d'équilibre.

β) Introduction d'un terme correctif pour tenir compte du phénomène d'impédance :

Il nous faut citer une toute autre approche du problème, donnée par L.G. RUIPEREZ (96). L'auteur s'intéresse à l'avance de l'interface dans le cristal unique, et ne considère donc pas le transport intergranulaire. Pour tenir compte de l'effet d'impédance signalé par SMITH et TOPLEY, il introduit un terme correctif dans l'expression représentant la vitesse de réaction, en s'appuyant sur des considérations diverses concernant la probabilité de capture des molécules d'eau lors de la traversée d'une couche du produit déshydraté, étant attribué à chaque molécule ou ion de ce dernier un certain rayon d'action. Selon L.G. RUIPEREZ, l'expression courante traduisant la décomposition d'une particule sphérique de rayon initial r_0 devient, en tenant compte du phénomène d'impédance :

$$-\frac{dm}{dt} = 4 \pi (r_0 - E)^2 \cdot k \cdot e^{-\alpha E}$$

E étant l'épaisseur de la couche décomposée.

et $\frac{dm}{dt}$ étant le nombre de molécules libérées par unité de temps. Notons que

le terme correctif ainsi introduit, fait bien tendre le nombre de molécules s'échappant à l'air libre pendant un temps dt vers zéro quand E tend vers l'infini, et vers celui correspondant à une impédance négligeable quand E tend vers 0. Ce facteur aurait pu être introduit d'une manière toute intuitive et empirique comme étant une fonction de l'épaisseur du produit formé, diminuant la vitesse de réaction et satisfaisant bien aux conditions limites. A notre avis, la justification théorique proposée par l'auteur, semble assez arbitraire et dubitative.

γ) Publication plus récente :

Plus récemment encore, une étude a été proposée en vue de rendre compte du transfert de masse lié à une décomposition réversible de solide pulvérulent (97).

Nous nous arrêterons plus longuement sur cet exposé, car c'est à notre connaissance, la dernière publication en date sur le sujet :

Les auteurs assurent, d'une part, que les échanges gazeux entre le milieu extérieur et la masse solide se font uniquement par "diffusion" et que d'autre part, entre la surface du lit et le fond du récipient existe un gradient de pression, tel que cette pression croît de façon monotone avec la profondeur. Ils spécifient bien que ce gradient de pression à l'intérieur de l'échantillon ne peut perturber la cinétique chimique que si la vitesse de la réaction est dépendante de la pression. BARRET et BONNETAIN considèrent ainsi une décomposition "parfaitement réversible" et une température constante et égale en tous points.

Si S est la section droite du creuset opératoire supposé cylindrique et si D est le coefficient de diffusion du gaz à travers le lit poreux, ils arrivent en appliquant la loi de FICK relative à la diffusion, à l'expression suivante :

$$S D \frac{d^2 p}{dx^2} dx = - dv \quad (21)$$

dv étant la vitesse de production du gaz dans le volume $S dx$.

Puis en posant que μ est la surface de 1 gramme d'échantillon, que ρ est la densité du lit et que la vitesse de la réaction réversible est proportionnelle à l'écart à l'équilibre; ils écrivent $dv = k \mu \rho S dx (p_e - p)$ ce qui leur donne :

$$D \frac{d^2 p}{dx^2} = -k \mu \rho (p_e - p) \quad (22)$$

expression indépendante de la variable temps.

Les auteurs ne précisent pas les conditions aux limites et donnent seulement les résultats des calculs effectués. Notons de plus qu'il n'est pas spécifié par BARRET et BONNETAIN la forme géométrique des grains considérés: d'après le contexte il semblerait que les auteurs supposent les particules sphériques, et dans le raisonnement précédemment exposé, il n'est pas tenu compte du fait que la surface de l'interface varie au cours du temps. Notons l'analogie du problème ainsi traité avec celui rapporté par FRANK-KAMENETSKI (98) et qui concernait une réaction gazeuse se faisant à la surface d'un catalyseur dont toutes les parties étaient plus ou moins accessibles au gaz réagissant, c'est-à-dire à la surface d'un catalyseur pulvérulent ou poreux. En effet rappelons que dans ce dernier cas, il était posé une équation tout à fait similaire à celle présentée par BARRET et BONNETAIN

$$D' \frac{d^2 p}{dx^2} = f' (p) \quad (23)$$

$f' (p)$ étant la vitesse effective de la réaction considérée: quantité de substance consommée par la réaction en chaque point par unité de temps et de volume. La fonction $f' (p)$ étant dans le cas étudié par BARRET et BONNETAIN: $f' (p) = -k \mu \rho S (p_e - p)$ et D' étant le coefficient de diffusion effective.

D'après les auteurs, l'on doit observer deux régimes suivant la valeur de ϵ' : $\epsilon' = L \sqrt{\frac{k \mu \rho}{D}}$ en appelant L l'épaisseur totale du lit: pour ϵ'

petit, $p \sim p_0$ à toute profondeur de l'échantillon, c'est le régime chimique. Pour ϵ' grand, la pression p croît rapidement en fonction de x , et il s'établirait un régime diffusionnel, la vitesse globale n'étant plus alors proportionnelle à la surface totale du produit mais à la section droite du lit pulvérulent, $v = S \sqrt{D \mu \rho} \cdot \sqrt{k (p_e - p_0)}$, p_0 étant "la pression de la phase gazeuse au voisinage immédiat de la surface du lit", seule connue expérimentalement.

Il nous faut noter que les deux auteurs apportent à l'appui de leur théorie une étude expérimentale de la décomposition du Cu Br_2 . Ainsi, en "régime rapide" ils ont mis en évidence l'existence d'un front réactionnel délimitant la zone de Cu Br_2 noir et la zone de Cu Br blanc, parallèle au fond du creuset. Ce qui était, selon eux, le signe d'un "régime diffusionnel". Par contre "en régime lent", ils observaient un changement de teinte s'effectuant uniformément dans tout le volume de l'échantillon, ce qui correspondrait à l'établissement du régime dit "chimique". Notons de plus, que

les auteurs ont bien vérifié que conformément à leur théorie, l'énergie apparente d'activation déterminée en "régime diffusionnel" était environ la moitié de celle trouvée pour le "régime chimique proprement dit"

3 - CONCLUSION.

Nous voyons donc qu'un front global de décomposition parallèle au fond du creuset, dans l'étude cinétique d'une dissociation de solide est généralement supposé redevable d'un phénomène "diffusionnel". Selon ZAWADSKI l'établissement de ce régime de transfert se ferait à basses températures et sous vide, alors que pour BARRET et BONNETAIN il aurait lieu à hautes températures. MARCELLINI et TEICHNER observent un phénomène de même nature lors de la déshydratation de l'hydroxyde de nickel sous vide ou sous pression d'hélium la vapeur d'eau dégagée étant piégée.

L'étude proposée par BARRET et BONNETAIN concernant le problème considéré, bien qu'étant incomplète, semble cependant, à notre connaissance, l'approche la plus intéressante. Néanmoins il nous paraissait nécessaire, étant donnée la mise en évidence du rôle important que pouvait jouer le transfert de masse dans l'étude cinétique des décompositions de solide, de reprendre la question afin d'en préciser et d'en délimiter les points primordiaux, tout en complétant le travail de ces deux auteurs.

II. ETUDE PROPREMENT DITE

Nous avons vu qu'il existait encore quelque confusion relative au rôle du transfert de masse sur une cinétique de décomposition; son influence sera-t-elle réellement amoindrie, et même comme le pensent certains auteurs, éliminée en travaillant sous vide poussé (30, 94). L'effet d'impédance sera-t-il supprimé à hautes températures comme l'indiquait ZAWADSKI (2) ou à basses températures comme le supposent BARRET et BONNETAIN (97) ? Autant de questions qui ne sont pas clairement résolues. Le problème est certainement complexe, mais nous croyons qu'avant tout, il faut à l'image de RIDDIFORD et BIRCUMSHAW (87) spécifier l'emploi des termes. En effet, dans toutes les études relatées plus haut, seule l'expression "diffusion" est employée. Or, nous rappelons que le transfert de masse ne s'effectue pas uniquement par "diffusion" pure ou moléculaire, mais aussi par convection libre ou forcée, le transport de matière ne se produisant plus alors par le mouvement des molécules individuelles, mais aussi par le mouvement du milieu dans lequel le transfert se réalise : Si le mouvement est causé par la même différence de concentration ou de pression qui détermine le transport diffusionnel de matière, la convection est dite *libre ou naturelle* alors que si ce mouvement est créé par les forces extérieures le processus de transfert est appelé convection *forcée*. Et c'est au seul mode diffusionnel qu'est applicable la loi

$$dN_1 = -D \cdot \frac{dp}{dx} \cdot \frac{S}{RT} \quad (24)$$

$d N_1$ = nombre de moles qui diffusent par unité de temps

p étant la pression partielle du gaz considéré

et D étant le coefficient de diffusion.

De plus, il nous faut bien discerner entre le transfert intergranulaire et intragranulaire. Ainsi implicitement, BARRET et BONNETAIN traitent du seul transfert intergranulaire. A cette distinction, on peut rattacher deux types d'études :

1) Celles considérant un cristal unique,

2) Celles considérant le solide pulvérulent, qui en principe tiennent compte de la difficulté supplémentaire relative au deuxième type de transfert (transport intergranulaire).

Rappelons que le transfert de masse n'est susceptible d'avoir quelque influence sur la cinétique de décomposition des solides que si la vitesse réactionnelle est dépendante de la pression du gaz dégagé. Si en particulier, les dissociations étudiées sont des réactions réversibles, l'éloignement des conditions opératoires, par rapport à celles de l'équilibre doivent jouer à priori, un rôle important dans l'étude proposée.

A. Nous considérerons tout d'abord le cas de *cristal unique* :

1) un bloc de solide semi-infini

2) une particule sphérique

en envisageant les transferts de masse effectués :

a) uniquement par convection

b) seulement par diffusion,

et nous étudierons rapidement l'influence perturbatrice de ces deux modes de transfert sur la cinétique d'une décomposition réversible,

A (solide) $\rightarrow B$ (solide) + C (gaz) à équilibre monovariant, étant toujours supposée pour cette dissociation une loi idéale correspondant à une nucléation instantanée, suivie par une croissance extrêmement rapide en surface, elle-même continuée par une propagation à vitesse constante de l'interface ainsi formée. On supposera de plus que cette vitesse d'avance de l'interface dépend simplement de l'écart à l'équilibre et que la température interfaciale reste constante durant toute l'expérience. De même on admettra que les conditions de pressions extérieures au cristal resteront inchangées lors de la dissociation.

B. Nous envisagerons ensuite pareillement le cas d'un *solide pulvérulent*, étudiant respectivement et successivement l'influence de ces deux modes de transfert.

A. DECOMPOSITION D'UN CRISTAL UNIQUE.

1. SOLIDE SEMI-INFINI :

On considère un solide semi-infini, de telle sorte que les transferts s'effectuent dans une seule direction, celle correspondant à la normale à la surface du bloc suivant la direction ox (fig. 28).

Affectons les lettres P aux pressions totales, et les lettres p aux pressions partielles, ainsi posons :

- p_o : pression totale de la phase gazeuse à la surface du solide, et p_o la pression partielle du gaz émis par le corps, régnant au-dessus du cristal. Rappelons que nous supposons P_o et p_o maintenues constantes durant toute l'expérience.
- $P_{(x)}$: pression totale à l'intérieur du solide décomposé, p étant la pression partielle du gaz émis.
- p_e : pression partielle du gaz émis, correspondant à la pression d'équilibre de la décomposition pour la température considérée que nous avons admis être constante et égale en tous les points de solide, lors de la dissociation.

D'après la loi cinétique idéale proposée, nous avons suivant ox propagation d'une interface : la vitesse d'avancement de ce front de décomposition, dépendant de la pression régnant au-dessus de cette interface. En d'autres termes, si on appelle $\frac{dE}{dt}$ la vitesse d'avance de l'interface parallèle à la surface externe du bloc, on a :

$$\frac{dE}{dt} = k (p_e - p_E) \quad (25)$$

Pour qu'il y ait réaction de dissociation, il faut que $p_E < p_e$ et en particulier que $P_o < p_e$.

Nous pensons qu'il faut distinguer deux cas, caractérisant des conditions de travail différentes :

a) $p_e > p_o$ mais $P_o < p_e$; en d'autres termes, P_o intermédiaire entre p_e et p_o .

b) $p_e > p_o$ mais $p_e < P_o$ c'est-à-dire p_e intermédiaire entre P_o et p_o .

Nous pouvons schématiquement représenter les deux possibilités envisagées par la figure 29.

Remarquons que le processus de transfert sera différent dans l'une ou l'autre des conjectures exposées :

En effet dans la première ($p_o < P_o < p_e$) nous aurons, si la vitesse de la réaction est suffisamment rapide, au bout de quelques instants, la pression partielle p à l'intérieur du solide qui sera égale à la pression totale P . En effet on peut considérer que les interstices du solide décomposé seront au bout de quelques secondes de réaction, uniquement remplis par le gaz dégagé. Le transfert de masse s'effectuera donc entre l'interface et l'atmosphère ambiante par convection et non par diffusion. Notons que nous supposons des conditions opératoires telles qu'il n'y ait pas possibilité de diffusion du gaz inerte extérieur au solide vers l'intérieur du corps.

Dans la deuxième conjecture ($p_o < p_e < P_o$) la pression partielle p_E à l'interface réactionnelle est toujours nécessairement plus petite que p_e . P_o étant plus grande que p_e et donc supérieure à p_E , la pression partielle du gaz dégagé à l'interface ne sera plus égale à la pression totale P_E à cette

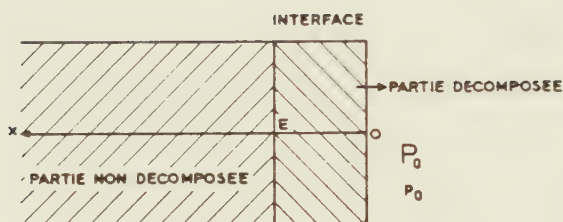


Fig. 28. Solide semi-infini.

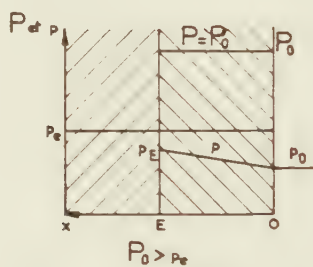
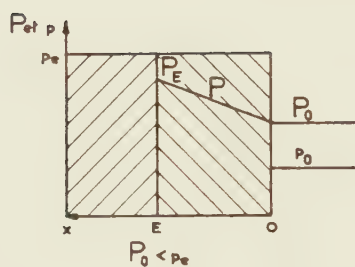


Fig. 29. Solide semi-infini – Influence du transfert de masse. Variations de p et P avec x .

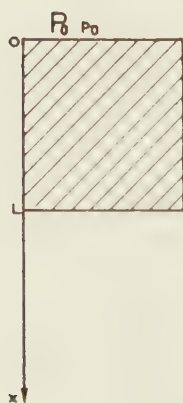


Fig. 30.

Cas du solide pulvérulent contenu dans un creuset de section S .

même interface. Les transferts de masse s'effectueront alors uniquement par diffusion moléculaire, le gradient de pression partielle correspondant à ce transport étant $p_E - p_0$.

a) Transferts de masse uniquement effectués par convection :

soit $(p_0 < p_0 < p_e)$ et $P(x) > p_0$

Si l'on suppose que l'accumulation du gaz dans les espaces (pores et fissures) du produit est négligeable, le débit gazeux F par cm^2 de surface, dirigé dans le sens inverse à $\vec{ox}$, sera proportionnel à la vitesse de propagation de l'interface, et sera le même à un instant donné pour tous les points du solide décomposé ainsi :

$$F = h \cdot \frac{dE}{dt} \quad (26)$$

et d'autre part la perte de charge subie par le gaz lors de la traversée de la partie décomposée sera donnée par :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = K' \cdot F \quad (27)$$

la perte de charge étant proportionnelle au débit F par unité de surface.

On a ainsi d'après (27)

$$P = K' Fx + \text{cte}$$

Pour $x = 0$ $P = p_0$ et on a :

$$P - p_0 = K' \cdot h \cdot \frac{dE}{dt} \cdot x \quad (28)$$

d'après l'hypothèse précédemment émise considérant qu'au bout d'un temps très court les interstices sont uniquement remplis par le gaz dégagé lors de la décomposition, on peut écrire $p = p_e$ pour $0 < x \leq E$ et l'équation (25) devient :

$$\frac{dE}{dt} = k (p_e - p_E) \quad (29)$$

ce qui nous permet en combinant les deux expressions ci-dessus, et en intégrant, d'obtenir l'équation finale (30) tenant compte du fait que $E = 0$ pour $t = 0$:

$$k K' \frac{h E^2}{2} + E = k (p_e - p_0) t \quad (30)$$

Rappelons que si le transfert de masse joue un rôle négligeable : $E = H t$. H étant une constante, égale à $k (p_e - p_0)$ durant toute la réaction. Or si dans l'expression (30) obtenue précédemment, nous divisons chaque terme par k^2 , et si nous estimons le rapport $\frac{K'}{k}$ très petit, c'est-à-dire si K' très faible devant k , l'équation (30) devient :

$$E = k (p_e - p_0) t$$

donc lorsque le transfert par convection est jugé négligeable étant donnée la faible valeur de son coefficient K' comparée avec celle relative à la constante k caractérisant la cinétique chimique, on ne retrouve pas la loi purement chimique. En effet l'avance de l'interface ne dépend plus de la pression partielle extérieure du gaz dégagé, mais de la pression totale régnant au-dessus du bloc de solide considéré. Donc si $p_o < P_o < p_e$ nous observons, si le rapport $\frac{K'}{k}$ est très faible, une cinétique qui au bout de quelques instants sera proportionnelle à la différence $p_e - P_o$,

b) Transferts de masse uniquement effectués par diffusion :

Nous aurons d'une manière tout à fait analogue à la précédente en appliquant la loi de Fick et en admettant que l'accumulation possible du gaz dégagé dans les pores et interstices du solide décomposé, peut être regardée comme négligeable :

$$\frac{dE}{dt} = k (p_e - P_E)$$

$$D \frac{(P_E - P_o)}{P_o E} = h \cdot \frac{dE}{dt}$$

soit encore :

$$E + \frac{E^2}{2} \cdot \frac{P_o h k}{D} = k (p_e - p_o) t \quad (31)$$

Soit une équation tout à fait similaire à celle obtenue précédemment, différant simplement dans les valeurs respectives des deux constantes : K' et $\frac{P_o}{D}$ et dans le fait que l'une des expressions dépend de la pression totale extérieure (écoulement), l'autre de la pression partielle de gaz émis (diffusion). Remarquons que lorsque $\frac{P_o}{D}$ est très faible par rapport à k , l'écart à la loi chimique idéale $E = k (p_e - p_o) t$ devient négligeable et notons que cet écart égal à $\frac{E^2}{2} \cdot \frac{P_o h k}{D}$ augmente rapidement avec E . Donc à la différence du cas

précédemment étudié où les transferts de masse s'effectuaient uniquement par convection, nous pouvons dans certaines conditions (D très grand) retrouver la loi chimique idéale dépendante de la pression partielle p_o du gaz émis.

2. PARTICULE SPHERIQUE.

a) Transfert de masse uniquement effectué par convection :

Nous supposons donc que ; $p_o < P_o < p_e$

Soit une particule sphérique de rayon initial r_o et soit E le rayon délimitant au bout d'un certain temps t , la partie non décomposée.

En supposant toujours une accumulation négligeable du gaz émis dans les pores et interstices du solide décomposé, nous aurons d'une manière tout à fait similaire à précédemment : F' étant ici le débit total de gaz dégagé à l'interface :

$$\frac{dE}{dt} = k (p_E - p_e)$$

$$-\frac{\partial P}{\partial r} = K' \cdot \frac{F'}{4\pi r^2}$$

$$F' = -h \cdot \frac{dE}{dt} \cdot 4\pi E^2 \quad \text{soit}$$

$P - P_o = -\frac{K' F'}{4\pi} \left(\frac{1}{r_o} - \frac{1}{r} \right)$ c'est-à-dire en admettant toujours qu'à l'intérieur du solide décomposé $p = P$:

$$\frac{dE}{dt} = k (P_o - p_e) - k K' h \left(\frac{E^2}{r_o} - E \right) \frac{dE}{dt} \quad (32)$$

ou en intégrant :

$$\frac{h k K'}{3} \cdot \frac{E^3}{r_o} - \frac{h k K' E^2}{2} - E = k (p_e - P_o) t - r_o \left(1 + \frac{h k K' r_o}{6} \right) \quad (33)$$

en posant $h K' = K''$ et en divisant tout par r_o^2 , on a :

$$k \frac{K''}{3} (1-a) - \frac{K'' k}{2} (1-a)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{r_o} (1-a)^{\frac{1}{3}} = \frac{k}{r_o^2} (p_e - P_o) t - \frac{1}{r_o} \left(1 + \frac{k K'' r_o}{6} \right) \quad (34)$$

a étant la fraction décomposée. Rappelons qu'étant donnée la loi de cinétique chimique idéale considérée, celle-ci se présenterait pour une particule sphérique, si le transfert de masse ne jouait aucun rôle, sous la forme suivante :

$$(1-a)^{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{k}{r_o} (p_e - P_o) t$$

alors que dans l'expression (34) obtenue si nous négligeons K'' devant k , exprimant ainsi le fait que le transfert de masse a une influence minime, nous retrouvons une expression différente pour la cinétique du processus :

$$(1-a)^{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{k}{r_o} (p_e - P_o) t$$

celle-ci ne dépendant plus de la pression partielle du gaz émis, mais de la pression totale régnant au-dessus de la sphérule de solide considérée.

b) Transfert de masse uniquement effectué par diffusion moléculaire :

c'est-à-dire $P_o > p_e > p_o$

Il nous suffit de remarquer, étant donnée l'étude précédemment faite relative à la décomposition d'un bloc semi-infini de solide, que nous trouverons une expression tout à fait analogue à celle obtenue lors de l'étude d'un transfert de masse s'opérant par convection, ne différant que dans les valeurs respectives des deux constantes K' et $\frac{P_o}{D}$, et dans le fait que l'une des expressions dépend de la pression totale extérieure (convection) l'autre de la pression partielle du gaz émis (diffusion).

$$\frac{k}{3D} \frac{h P_o}{r_o} \frac{E^3}{r_o} - \frac{h k P_o}{2D} E^2 - E = k (p_e - p_o) t - r_o \left(1 + \frac{h k P_o}{D} \frac{r_o}{6}\right) \text{ soit}$$

$$(1 - \alpha) \frac{h k P_o}{3D} - \frac{h k P_o}{2D} (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{r_o} (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{k}{r_o^2} (p_e - p_o) t - \frac{1}{r_o} \left(1 + \frac{h k P_o}{D} \frac{r_o}{6}\right) \quad (35)$$

B. DECOMPOSITION D'UN SOLIDE PULVERULENT.

Nous considérerons maintenant un échantillon pulvérulent placé dans un récipient cylindrique de section S , et de hauteur L rempli jusqu'à affleurement. On distinguera encore les deux cas précédemment envisagés :

$p_e > P_o$ (convection) et $p_e < P_o$ (diffusion).

Dans cette étude on négligera les transferts de masse intragranulaires.

a) Transfert de masse uniquement effectué par convection : $p_e > P_o$

En se référant à la figure 30, isolons une tranche de poudre d'épaisseur dx ; supposons que les particules sont sphériques et de même rayon initial r_o . On peut écrire les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial r}{\partial t} = k (p_e - p) \end{array} \right. \quad (36) \quad \text{cinétique chimique}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p}{\partial x} = K' F \end{array} \right. \quad (37) \quad (F \text{ étant le débit de gaz dégagé par unité de surface de section droite du cylindre}).$$

Cette dernière équation traduisant le fait que la perte de charge subie par le gaz qui s'échappe hors du creuset est proportionnelle au débit gazeux.

En maintenant l'hypothèse précédemment émise concernant une accumulation négligeable du gaz dégagé dans les espaces intergranulaires, nous écrirons :

$$SF_x + dx - SF_x + h 4 \pi r^2 \cdot N_v \cdot S \cdot dx \left(-\frac{\partial r}{\partial t}\right) = 0 \quad (38)$$

N_v étant le nombre de particules par unité de volume de tas de poudre. On a donc le système d'équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} - \frac{\partial r}{\partial t} = k (p_e - p) \end{array} \right. \quad (39)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial P}{\partial x} = K' F \end{array} \right. \quad (40)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{et} \\ \frac{\partial F}{\partial x} = + h 4 \pi N_v r^2 \frac{\partial r}{\partial t} \end{array} \right. \quad (41)$$

Ce système d'équations aux dérivées partielles n'étant pas linéaire, il nous faut introduire une hypothèse supplémentaire permettant de simplifier le problème. Ainsi supposons que les particules considérées ne sont plus sphériques, mais très plates (en forme de feuillets), de telle sorte que la surface de l'interface ne varie pas au cours du temps. Soit donc s , la surface externe d'une particule. Les équations deviennent alors, si r représente maintenant la demi épaisseur du feuillet non décomposé :

$$\left\{ \begin{array}{l} - \frac{\partial r}{\partial t} = k (p_e - p) \end{array} \right. \quad (42)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial P}{\partial x} = K' F \end{array} \right. \quad (43)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial F}{\partial x} = + h s N_v \frac{\partial r}{\partial t} \end{array} \right. \quad (44)$$

Par substitution et intégration, on obtient en tenant compte que pour $x > 0$ on a $p = P$

$$P = p_e + C_1 \cdot e^{ax} + C_2 e^{-ax} \quad \text{avec } a^2 = K' k h s N_v$$

En écrivant les conditions limites :

$$\text{pour } x = 0 \quad P = P_0 \quad \text{et pour } x = L, \quad \frac{\partial P}{\partial x} = 0$$

on obtient :

$$\frac{P - p_e}{P_0 - p_e} = \frac{1}{e^{aL} + e^{-aL}} \left[e^{a(x-L)} + e^{a(L-x)} \right] \quad (45)$$

On aura $p_e - P > 0$ quel que soit x : condition pour qu'il y ait réaction dans tout le creuset. Rappelons que l'expression ci-dessus n'est cependant valable que dans l'intervalle de temps défini par l'inégalité

$$0 < t < \frac{r_0}{k (p_e - P_0)} ; \quad r_0 \text{ étant la demi épaisseur initiale du feuillet.}$$

b) Transfert de masse uniquement effectué par diffusion $p_e < p_o$

Comme précédemment nous trouverons une équation tout à fait similaire, mais relative cette fois aux pressions partielles et non aux pressions totales, la valeur de α différant et s'exprimant cette fois en fonction du coefficient de diffusion: $\alpha^2 = \frac{P_o h k s N_v}{D}$; l'expression obtenue n'étant

toujours valable que dans un certain intervalle de temps: $0 < t < \frac{r_o}{k(p_e - p_o)}$

CONCLUSION.

Comme nous venons de le voir, on peut donc distinguer deux régimes suivant les valeurs relatives de p_e et p_o , conduisant l'un et l'autre à des équations de forme similaire. Cependant l'une des expressions se réfère aux pressions partielles du gaz dégagé, et l'autre aux pressions totales régnant au-dessus du solide; de plus le facteur K' caractéristique de la perte de charge en régime convectif est remplacé par $\frac{P_o}{D}$ en régime diffusionnel. Les valeurs respectives de ces deux coefficients seront généralement très différentes, ce qui conduira en pratique à deux phénomènes d'apparence dissemblable. En effet $\frac{P_o}{D}$ pourra être facilement 100 fois plus grand que K' . En particulier, si l'on considère l'échantillon pulvérulent, en régime convectif, toute la masse se décompose sensiblement à la même vitesse, alors qu'en régime diffusionnel la surface libre de la poudre se dissociera avec une vitesse beaucoup plus grande que le reste de l'échantillon. En effet, si par exemple $\alpha L > 4$ l'expression (45) peut être assimilée à $\frac{P - P_e}{P_o - P_e} \simeq e^{-\alpha x}$; la vitesse en surface est cinquante fois plus grande qu'au fond du creuset. Apparemment la décomposition semblerait ainsi progresser de la surface vers la base de la coupelle opératoire. Les expressions obtenues, quoique établies pour des cas simples (réaction réversible isotherme, à équilibre monovariant) nous ont permis de dégager les facteurs physiques liés au transfert de masse et susceptibles d'interférer avec la cinétique chimique proprement dite.

DISCUSSION GENERALE

Dans les chapitres précédents nous avons présenté des résultats expérimentaux concernant la décomposition d'un carbonate basique hydraté de nickel et développé un certain nombre de considérations théoriques relatives aux modifications qui peuvent être amenées aux lois de cinétique de décomposition (établies pour un cristal unique ou pour un échantillon pulvérulent composé de grains de même taille), par des facteurs physiques tels que :

- l'hétérogénéité des poudres étudiées
- le transfert de chaleur
- et le transfert de masse

Nous nous proposons d'utiliser, en vue de l'interprétation des données expérimentales, les diverses conclusions théoriques auxquelles nous sommes parvenus.

1) Des résultats expérimentaux, on peut d'ores et déjà dégager trois faits principaux :

- Les départs d'eau et de gaz carbonique sont simultanés. En effet, que ce soit en montée linéaire de température ou en chauffe isotherme, on observe un rapport constant entre les quantités libérées d'H₂O et de CO₂.

- Une atmosphère de CO₂ a une action inhibitrice sur la réaction de décomposition.

- La vapeur d'eau a par contre un effet accélérateur.

Nous pouvons donc considérer trois mécanismes simples possibles :

- | | | | | |
|-----|-------------------|-------------------|--|--------------------------------------|
| (1) | CARBONATE HYDRATE | → | CO ₂ + H ₂ O + NiO | |
| (2) | { | CARBONATE HYDRATE | → | CO ₂ + HYDROXYDE |
| | | HYDROXYDE | → | NiO + H ₂ O |
| (3) | { | CARBONATE HYDRATE | → | H ₂ O + CARBONATE ANHYDRE |
| | | CARBONATE ANHYDRE | → | CO ₂ + NiO |

Pour rendre compte de la simultanéité des départs d'eau et de gaz carbonique, il faudrait supposer que dans les deux derniers mécanismes proposés, le deuxième stade réactionnel se fait très rapidement, et que la cinétique globale est réglée par l'évolution de la première étape.

De toutes façons, que l'on suppose certaines de ces réactions réversibles ou non, nous ne pouvons expliquer par la seule loi d'action de masse l'effet inhibiteur du CO₂ et encore moins l'effet accélérateur de la vapeur d'eau. Donc l'influence de ces gaz sur la cinétique de la décomposition ne peut être imputable qu'à une action de type catalytique mal connue certes, mais souvent mentionnée dans la littérature (99, 100, 31).

Les mécanismes réactionnels en deux étapes ne permettant pas de comprendre mieux le phénomène, nous conserverons donc simplement le premier schéma de décomposition, celui-ci étant le plus simple et somme toute le plus logique.

2) Nous avons passé en revue les nombreuses lois qui ont été proposées en vue de rendre compte de la dissociation endothermique d'un solide minéral. Nous avons noté qu'il était généralement admis qu'une telle réaction était un phénomène interfacial et procédait par formation de l'interface ou nucléation, puis par propagation de l'interface ainsi formée. Les lois cinétiques de décomposition s'expriment donc en termes de nucléation et de croissance des nucléi. Parmi toutes les lois proposées, deux d'entre elles ont particulièrement retenu notre attention comme étant basées sur des hypothèses simples et qui nous semblaient parfaitement plausibles : la loi $(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{k_1 t}{r_0}$ et

la loi de forme $\log(1 - \alpha) = -k_1 t + \log A'$. Ces deux expressions supposent une croissance extrêmement rapide des nucléi à la surface des grains considérés comme sphériques; la première présume de plus une nucléation instantanée, alors que la deuxième admet que cette dernière procède suivant une loi de hasard. En d'autres termes, la première loi traduit le fait que le phénomène déterminant la cinétique globale est la propagation de l'interface, alors que la seconde exprime un processus en majeure partie gouverné par la nucléation. C'est donc ces deux lois que nous essayerons d'appliquer à nos résultats expérimentaux.

3) Nous avons de plus considéré l'influence possible de l'hétérogénéité de taille des particules sur l'applicabilité des deux lois citées ci-dessus. Nous avons pu ainsi montrer que si la répartition de taille des grains était de forme normale gaussienne à faible déviation standard les modifications apportées à ces deux expressions cinétiques idéales pouvaient être négligées, si ce n'est dans la détermination de l'énergie d'activation dont la valeur peut être largement altérée.

Le solide pulvérulent étudié était comme nous l'avons dit, constitué de particules très fines s'agglomérant très facilement; par suite des essais de séparation et de détermination de l'hétérogénéité de cette poudre par les moyens classiques se sont révélés infructueux et sans valeur. Cependant par simple examen microscopique on distingue nettement des agglomérats et des grains isolés; ces derniers étant de tailles sensiblement égales de l'ordre de quelques microns. De plus le produit étant obtenu par voie chimique, il est justifié de penser que la distribution de taille des grains, si elle existe, doit être de faible déviation standard et de forme normale gaussienne(59). Aussi avons-nous cru pouvoir négliger, lors du depouillement des courbes l'influence de ce facteur.

4) Nous avons vu que l'effet du transfert de chaleur ne se faisait sentir que lorsque nous avions des particules de grandes dimensions. Or les grains du solide étudié, étaient nous l'avons dit, de très faible diamètre. L'effet perturbateur du transfert de chaleur à l'échelle de la particule n'est donc pas à redouter. Il en est de même à l'échelle du tas de poudre, étant données, d'une part la petite quantité de produit utilisé à chaque expérience et d'autre part les faibles vitesses de décomposition réalisées. De plus, compte-tenu des conditions opératoires employées (pression atmosphérique et courant d'azote) il est justifié de penser que la température du solide est égale à celle du thermocouple de lecture placé au voisinage immédiat de la nacelle.

5) Nous avons de plus envisagé d'une manière générale l'effet possible du transfert de masse sur une cinétique de décomposition réversible. Nous avons vu qu'il y avait possibilité d'établissement de deux régimes de transfert :

a) régime convectif :

Avec $p_e > P_0$ condition nécessaire mais non suffisante. En pratique, on obtiendra ce régime pour des grandes vitesses de décomposition et donc on aura plus de chance de le rencontrer à hautes températures et à basses pressions. Nous avons vu qu'alors la cinétique globale de la réaction fait intervenir la pression totale P_0 régnant au-dessus du solide. Si on travaille sous vide, d'une part cette pression sera difficile à connaître exactement, d'autre part elle variera suivant la vitesse de libération du gaz, et donc évoluera au cours d'une même décomposition isotherme; cette évolution de P_0 dépendra d'ailleurs de la température à laquelle sera réalisée l'expérience. Notons que cette indétermination de P_0 ne sera cependant pas gênante, si p_e beaucoup plus grand que P_0 . Remarquons en outre qu'opérer sous vide amène un autre inconvénient, résultant d'un moins bon transfert de chaleur entre le four et le solide.

De plus si parfois, l'établissement d'un régime convectif peut sembler préférable, il ne faut cependant pas oublier que la nécessité de travailler alors à haute température entraîne une augmentation du temps de mise en équilibre thermique, et par suite une diminution de la portion de courbe exploitable pour l'étude cinétique.

b) régime diffusionnel :

Avec $p_e < P_0$ condition suffisante mais non nécessaire. La cinétique globale est généralement modifiée et fait intervenir la pression partielle du gaz émis régnant au-dessus du solide p_0 . Par exemple, dans le cas d'une poudre la modification apportée à la cinétique chimique ne sera sensible que si $\alpha L > 0,5$. Par contre, si $\alpha L < 0,5$, condition réalisée avec une faible épaisseur de produit, la cinétique chimique ne sera pas perturbée de manière notable.

Il faut rappeler que ces conclusions ont été obtenues en supposant une réaction réversible à équilibre monovariant, dont la vitesse était directement proportionnelle à l'écart à l'équilibre. Des calculs analogues pourraient être faits pour une réaction dont la vitesse est une fonction $f(p)$ de la pression partielle du gaz libéré, à condition évidemment de connaître cette fonction $f(p)$.

Dans le cas de la décomposition du carbonate basique hydraté de nickel considéré, nous avons vu que la vitesse de réaction était une fonction de la pression partielle de CO_2 et de la pression partielle d' H_2O

$$v = k.f(\text{PCO}_2).g(\text{PH}_2\text{O}).$$

D'autre part, par suite de la nécessité de différencier les départs de CO_2 et de H_2O , nous avons été amenés, comme nous l'avons déjà noté, à travailler sous pression atmosphérique et sous courant de gaz inerte. Ainsi on peut considérer que les pressions partielles respectives de CO_2 et de H_2O à la surface du tas de poudre étaient pratiquement nulles $p_0(\text{CO}_2) = 0$, $p_0(\text{H}_2\text{O}) = 0$, $P_0 = 1 \text{ atm}$. De plus, étant données les vitesses de décomposition relativement faibles que nous avons réalisées, et les minces épaisseurs de poudre (0,5 cm) que nous avons utilisées, et conformément à la remarque précédemment faite, on peut penser être dans les conditions requises pour l'observation du seul processus chimique. D'une manière plus

précise, on peut calculer, par exemple, la pression partielle du CO_2 au fond du creuset nécessaire pour assurer, par diffusion, un débit de CO_2 égal à celui résultant de la décomposition. On supposera dans ce calcul pour se placer dans les conditions les plus défavorables possibles, que le CO_2 est produit en totalité au fond du creuset.

On écrira :

$$\frac{(P_{\text{CO}_2})}{L} L S \cdot \frac{D}{P_0} = d v$$

$d v$ étant une valeur moyenne du volume de CO_2 dégagé par unité de temps durant la décomposition. On prendra les valeurs numériques suivantes :

$$L = 0,2 \text{ cm}$$

$$S = 1 \text{ cm}^2$$

$$D = 0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$d v = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$$

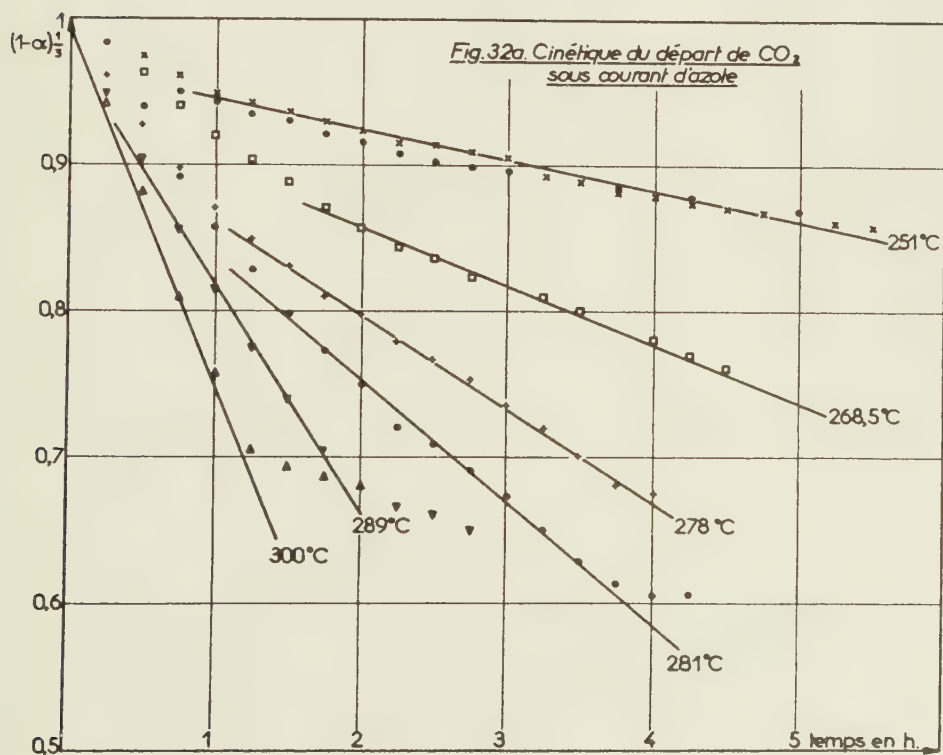
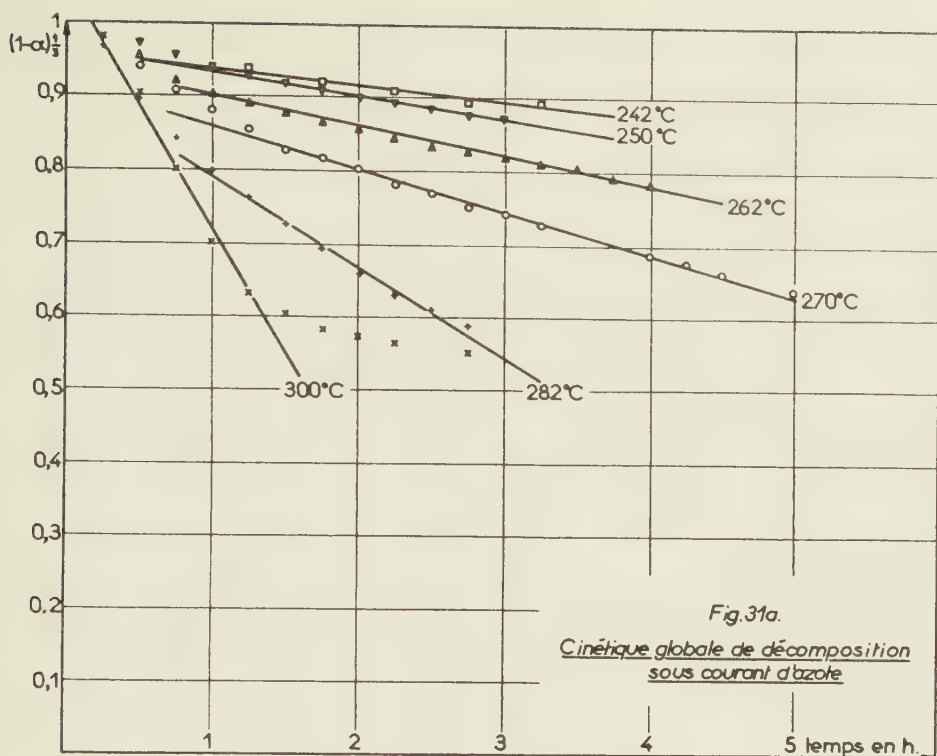
Ce qui nous donne $\frac{(P_{\text{CO}_2})}{P_0} L \simeq 10^{-3}$. Cette valeur est très faible et la dif-

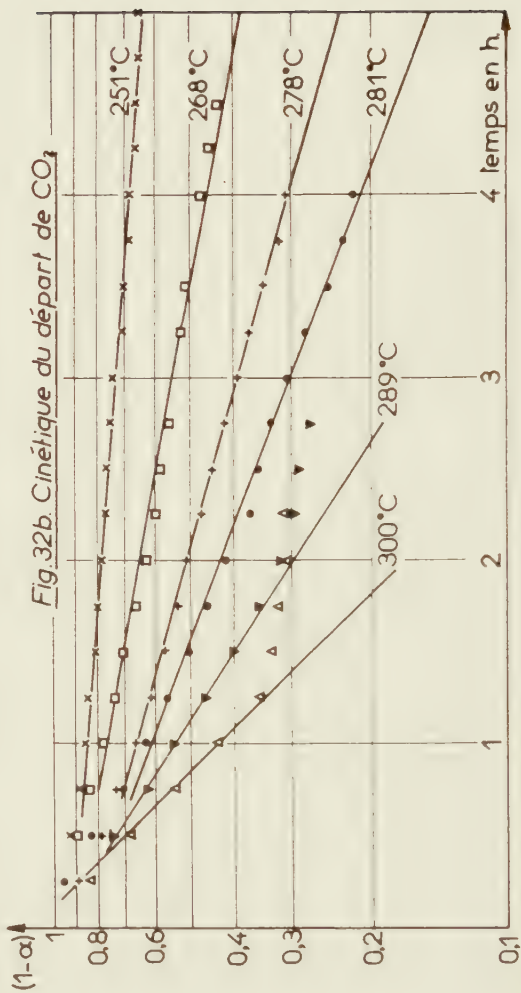
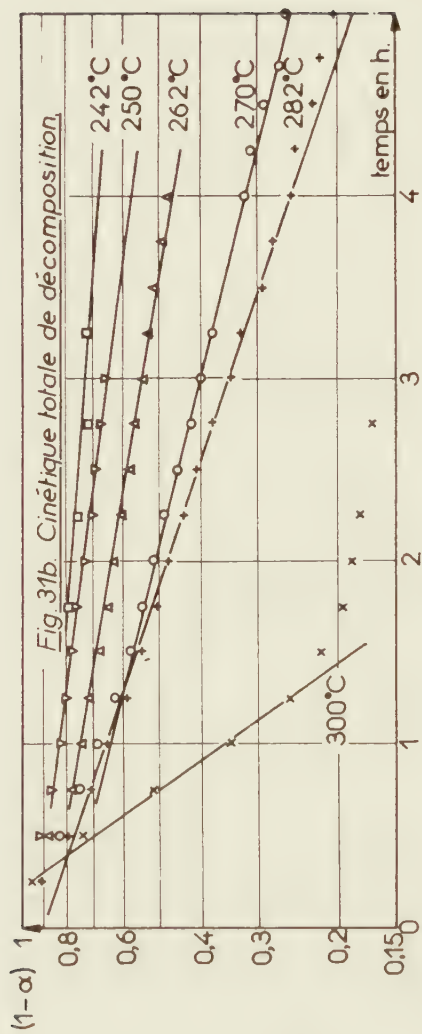
fusion ne sera susceptible de jouer un rôle que si la vitesse de réaction est vraiment très sensible à la pression partielle de CO_2 . Or cette sensibilité à la pression peut être appréciée en considérant les résultats obtenus concernant les cinétiques globales de décomposition sous une atmosphère de gaz carbonique; étant donné que l'effet inhibiteur pour une telle pression n'est cependant pas considérable, il est justifié de penser qu'une valeur mille fois plus faible de CO_2 aura une influence négligeable.

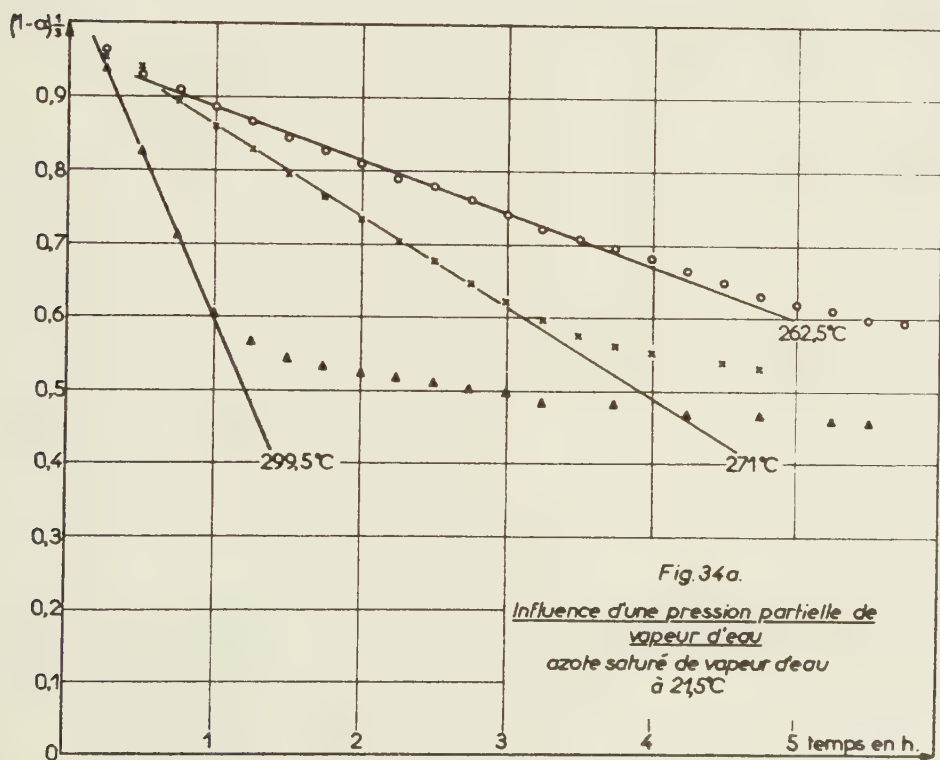
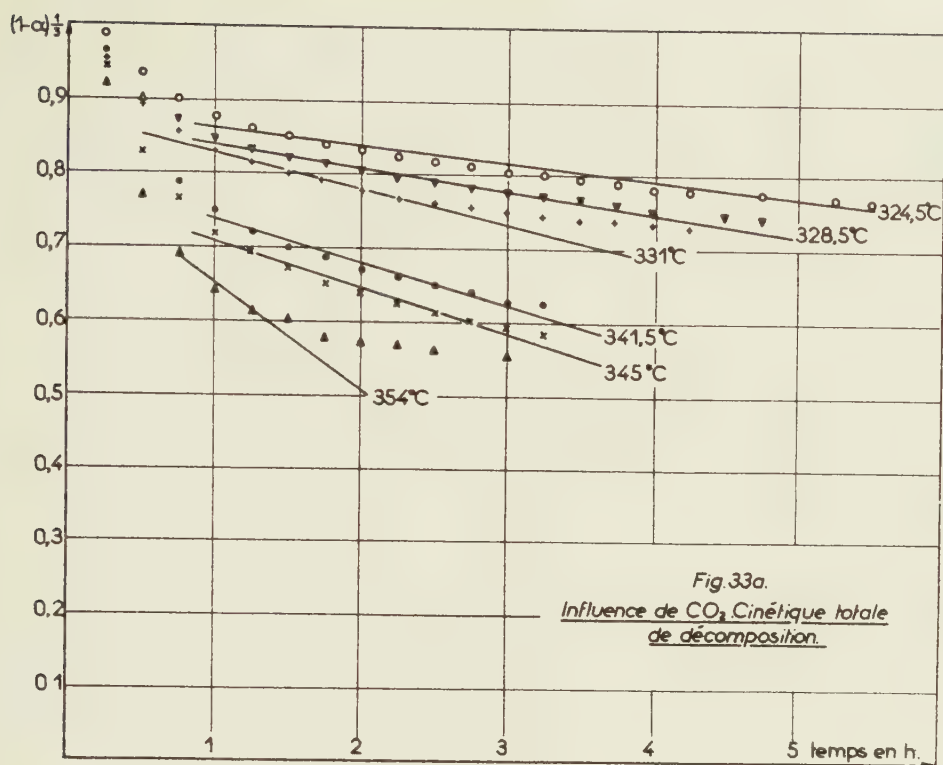
Notons que le raisonnement suivi pour évaluer l'effet possible de la diffusion du CO_2 pourrait facilement être utilisé lors de l'étude de l'influence de la vapeur d'eau. Etant donné de plus que ces deux gaz ont des influences contraires, même si pour certaines conditions expérimentales limites, un léger effet de la diffusion était à craindre, on pourrait penser en première approximation que ces deux influences inverses se détruiraient presque totalement.

Ces considérations théoriques nous permettent donc de conclure que dans nos conditions expérimentales, nous n'avons à redouter l'influence perturbatrice, ni de l'hétérogénéité de la poudre étudiée, ni des transferts de chaleur et de masse. Les courbes expérimentales obtenues traduisent donc le seul processus chimique et seront analysées en tant que telles, en essayant de leur appliquer les lois théoriques précédemment rencontrées.

6) Nous avons donc pour toutes les courbes isothermes $\alpha = f(t)$ obtenues expérimentalement, calculé les grandeurs $(1-\alpha)^{1/3}$ et $\log(1-\alpha)$ et représenté graphiquement leurs variations au cours du temps. C'est ainsi que nous nous sommes rapidement rendus compte, qu'étant donné le mode d'étude des courbes déjà discuté précédemment, ces deux lois peuvent représenter le phénomène aussi correctement l'une que l'autre (fig. 31 à fig. 37). Il faut remarquer que si la décomposition est effectuée en atmosphère de CO_2 , les lois théoriques envisagées semblent moins bien convenir pour décrire le phénomène (fig. 33). Nous avons cependant en vue d'une comparaison plus aisée des résultats, considéré les lois comme étant encore valables dans ces conditions. Pour chaque réseau d'isothermes nous avons pu calculer une énergie d'activation relative au processus de décomposition (fig. 38, fig. 39).







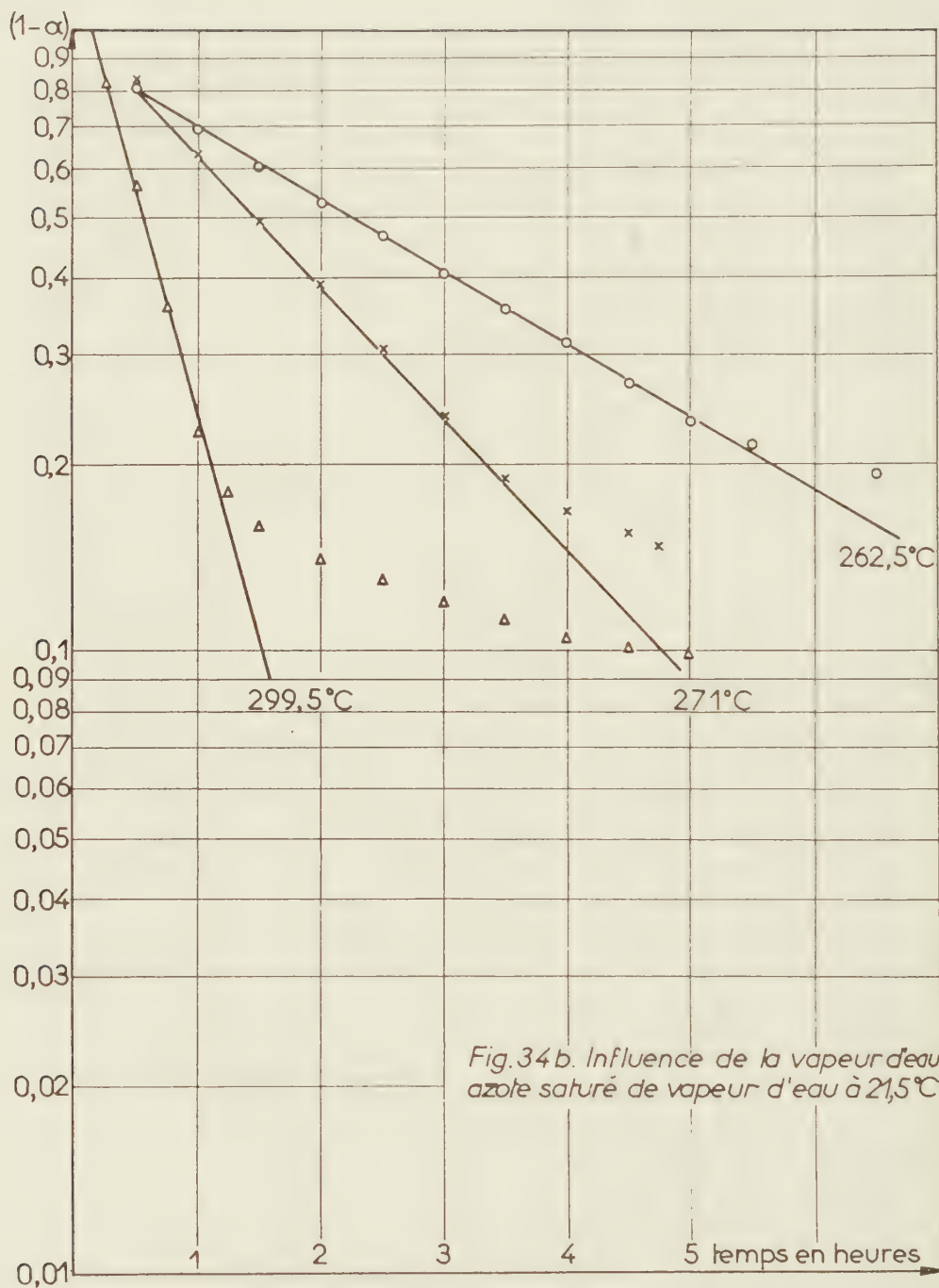
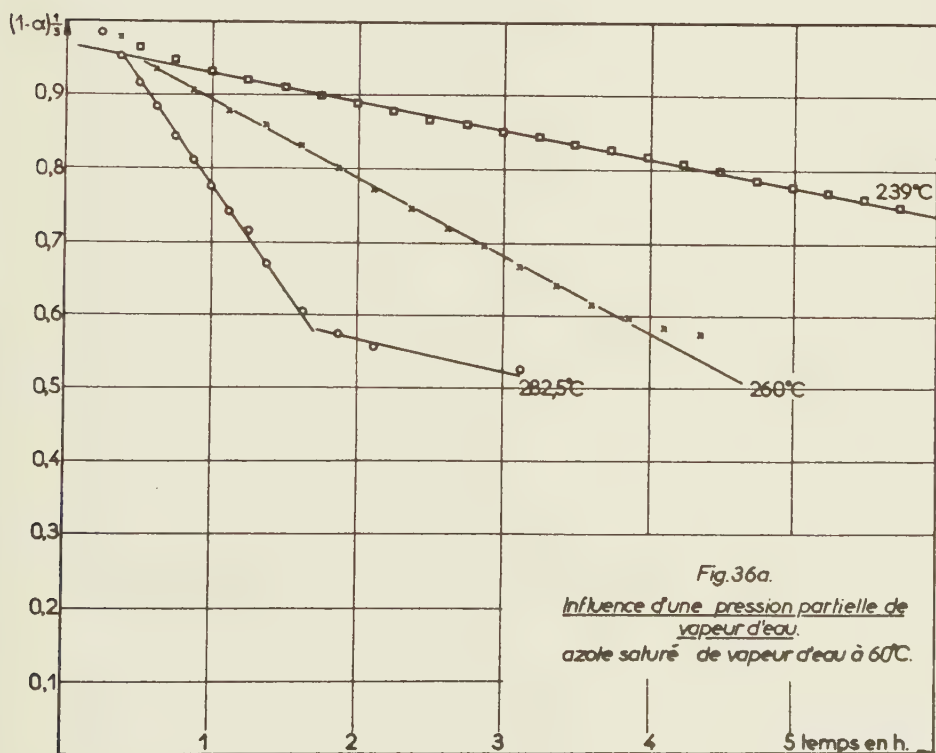
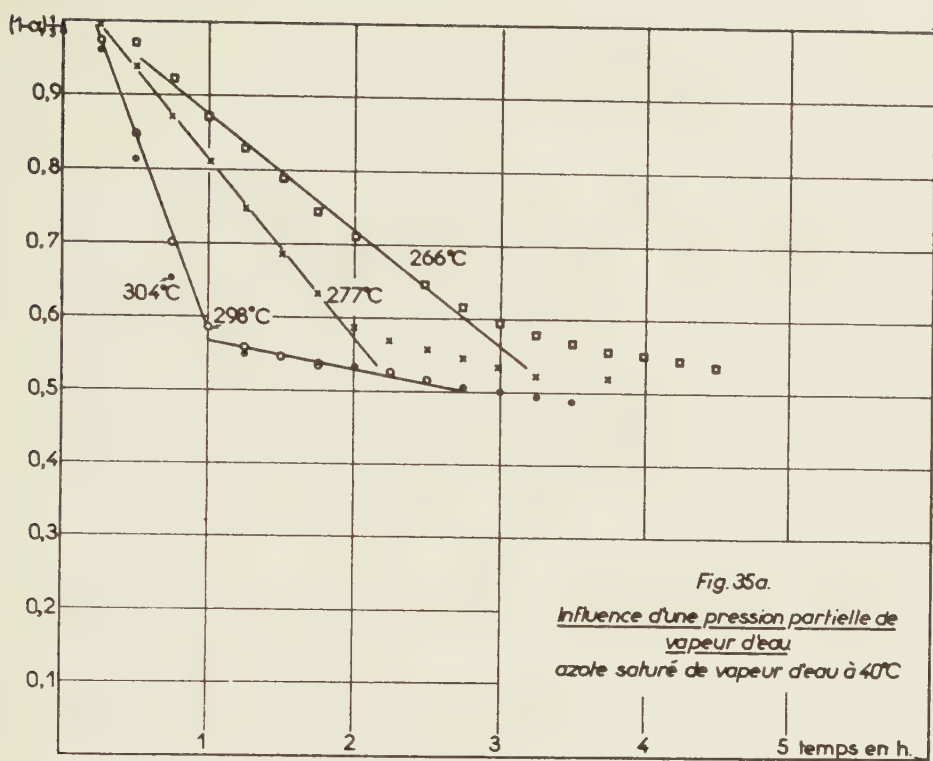
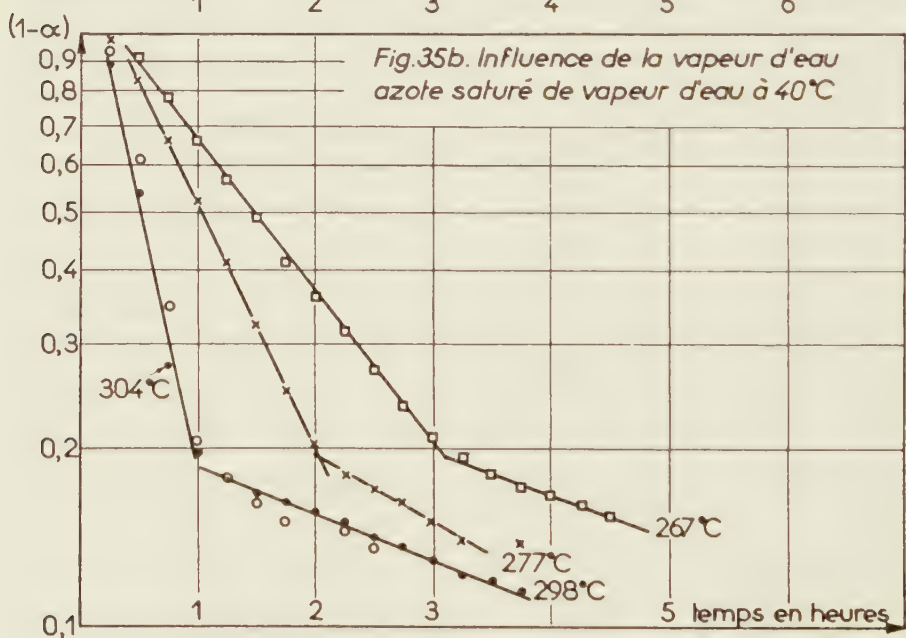
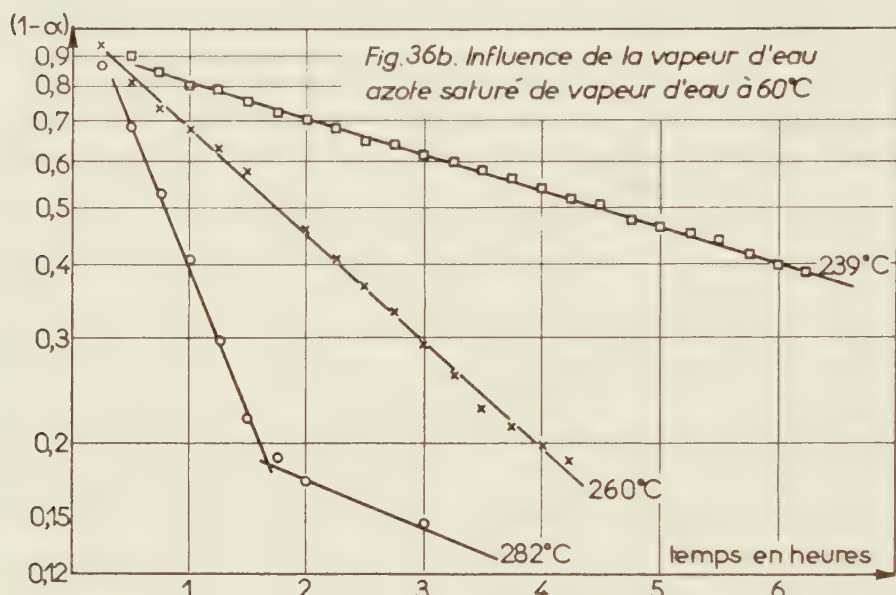


Fig.34 b. Influence de la vapeur d'eau azote saturé de vapeur d'eau à 21,5°C





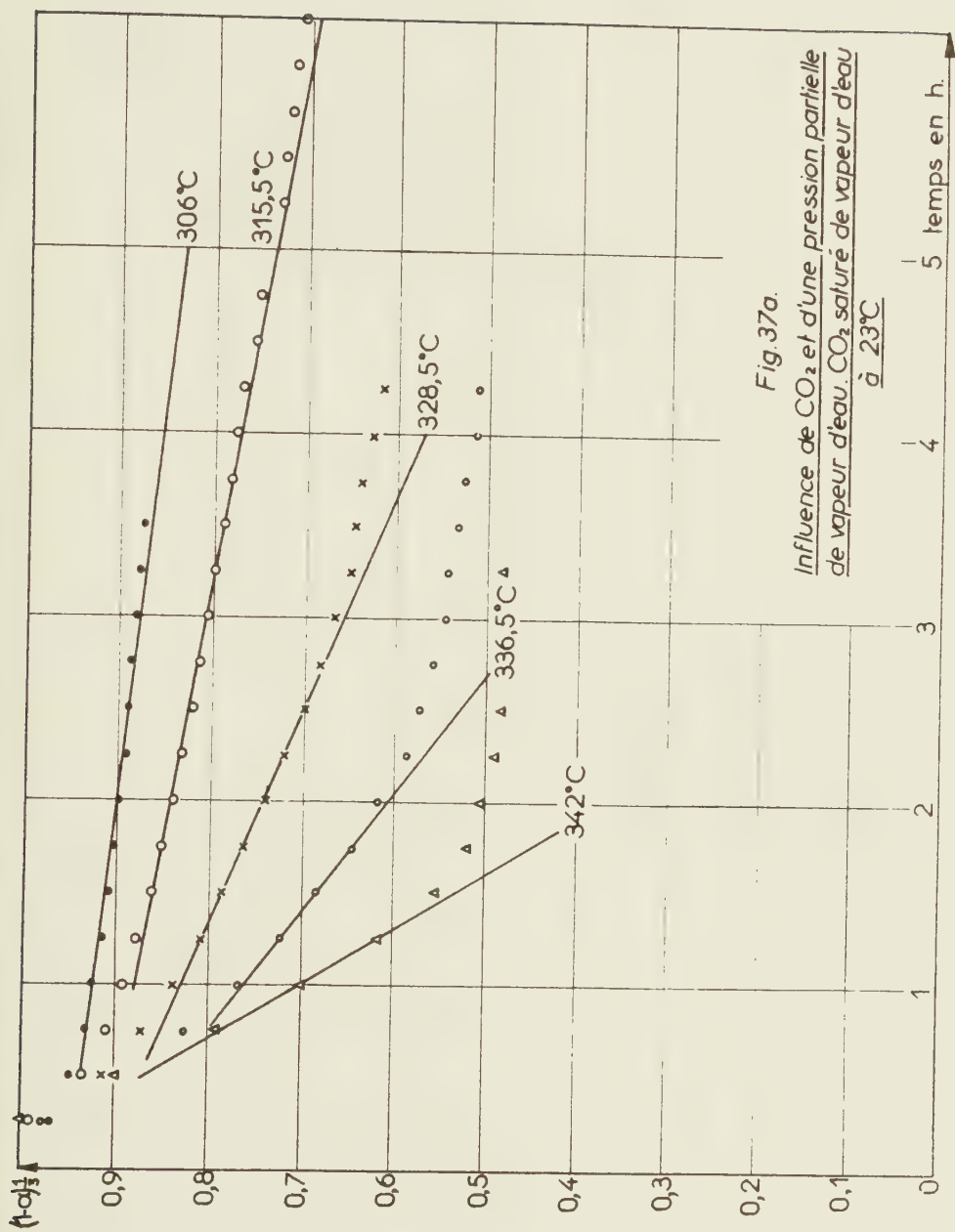
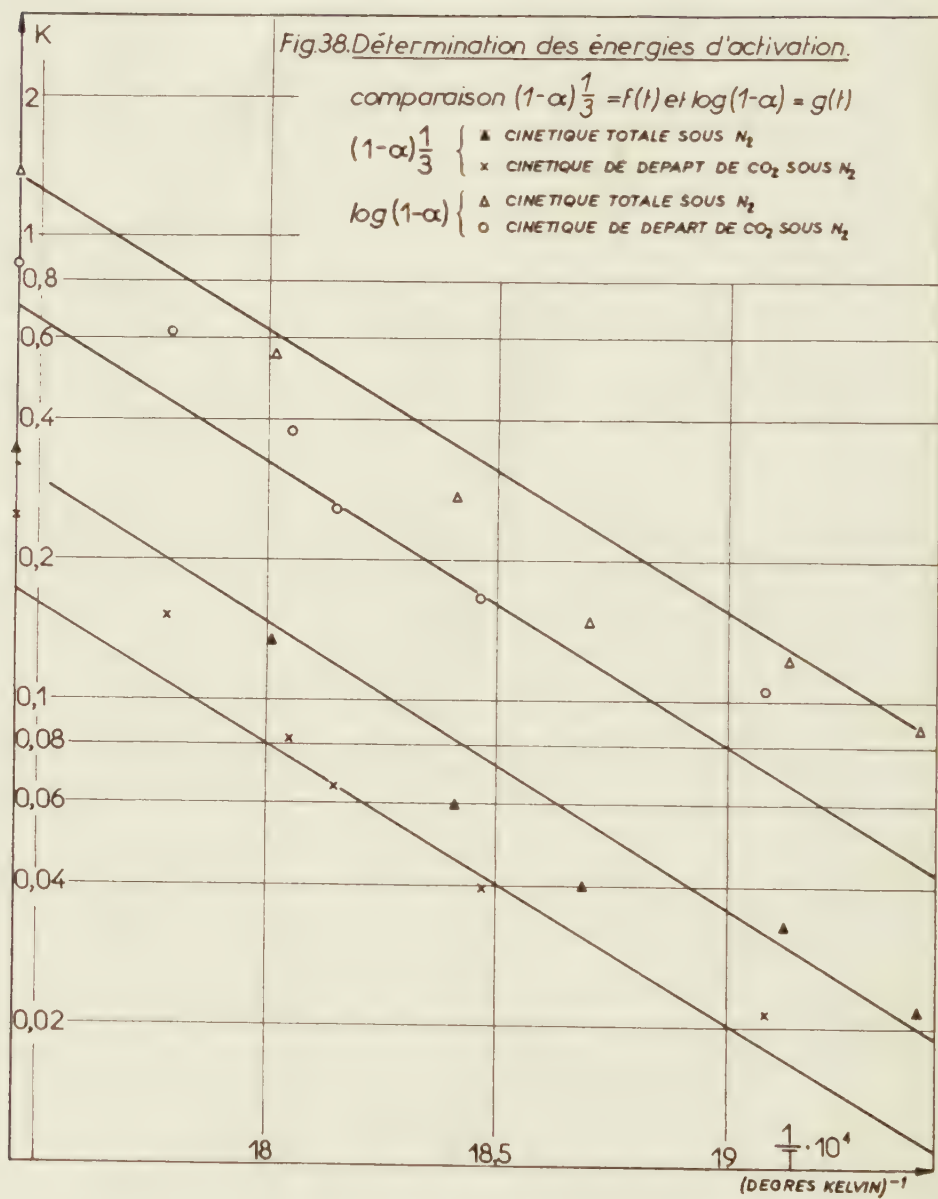
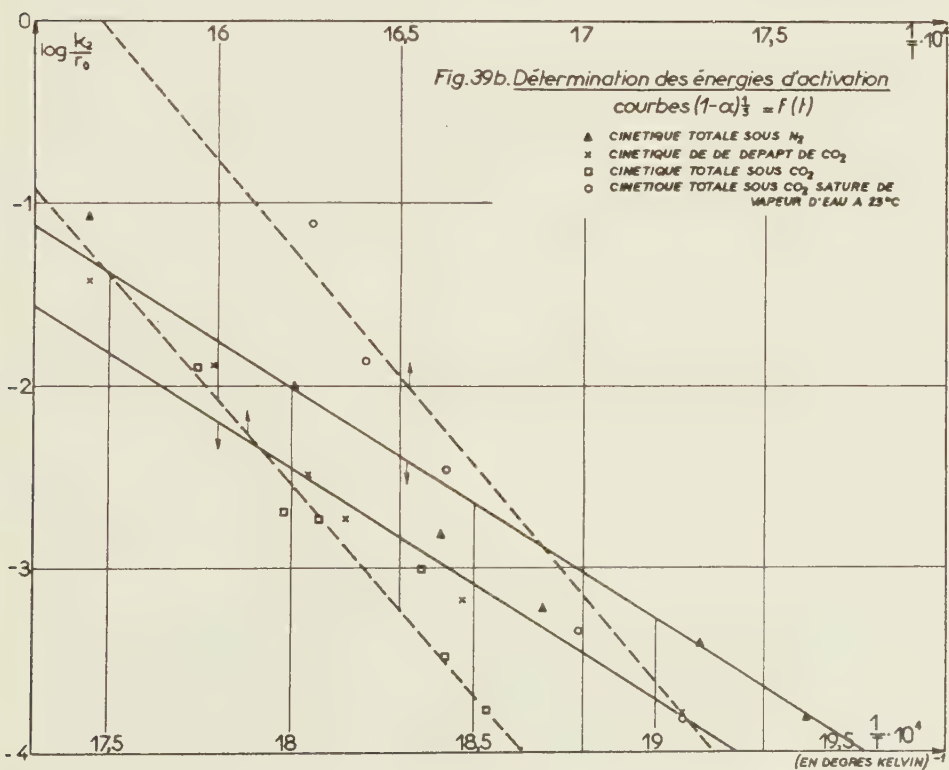
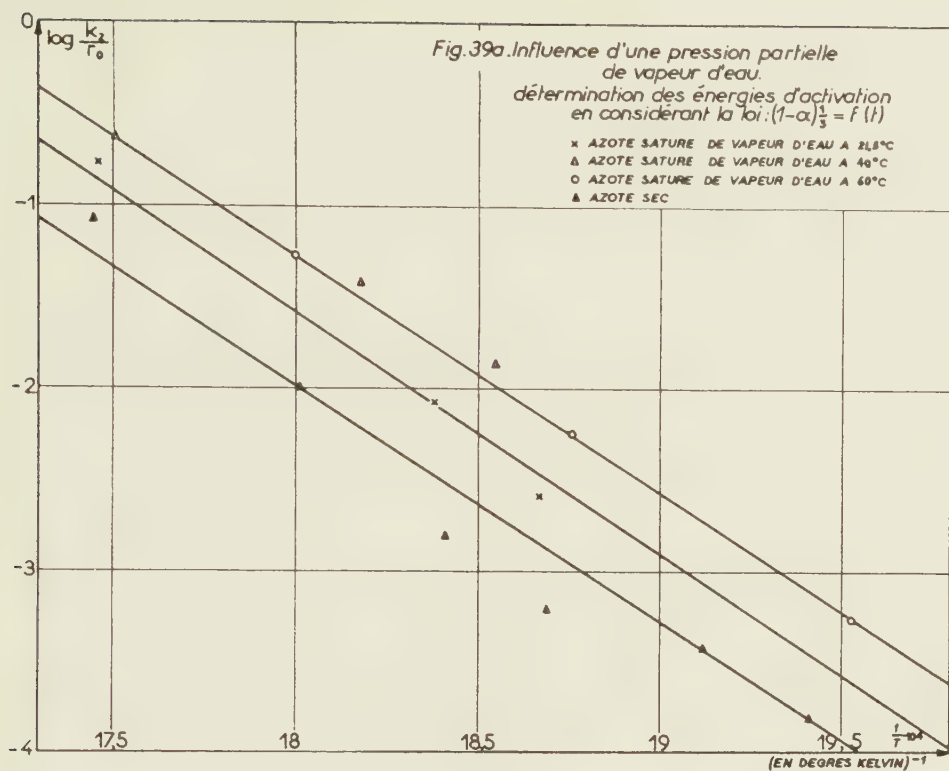


Fig. 37a.

Influence de CO_2 et d'une pression partielle
de vapeur d'eau CO_2 saturé de vapeur d'eau
à 23°C





Pour les dissociations effectuées en atmosphère de gaz inerte, les lois :

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - \frac{k_2 t}{t_0} \text{ et } \log (1 - \alpha) = -L' k_1 t + \text{constante}$$

conduisent à des énergies d'activation à peu près identiques de l'ordre de 24 Kcal/mole. De plus cette valeur d'énergie d'activation est obtenue aussi bien en considérant les courbes de décomposition totale que celles du départ du seul CO_2 ; ceci est d'ailleurs normal puisque, comme nous l'avons vu, le CO_2 et l' H_2O sont éliminés simultanément.

Si nous considérons maintenant les isothermes de décomposition obtenues sous courant d'azote chargé de vapeur d'eau, les énergies d'activation calculées sont approximativement égales à celles obtenues en atmosphère sèche (fig. 39 a); seul le facteur préexponentiel varié en fonction de la pression de la vapeur d'eau.

Pour les décompositions effectuées en atmosphère de CO_2 sèche ou humide, la valeur de l'énergie d'activation calculée par exemple à partir des courbes $(1 - \alpha)^{1/3}$, est trouvée plus élevée et égale à 46 Kcal/mole. Il semble donc que la présence d'une atmosphère de CO_2 modifie le mécanisme même de décomposition. (fig. 39 b).

Les deux lois chimiques s'appliquant aussi bien l'une que l'autre nous ne pouvons déterminer avec certitude si c'est le mécanisme de nucléation qui gouverne en majeure partie le phénomène ou bien celui de propagation de l'interface. Nous ne pouvons donc à fortiori envisager de tirer des résultats exposés un mécanisme intime de la réaction à l'échelle moléculaire comme l'ont fait certains auteurs (31) (45). Si ceci est dû en partie au fait que le produit de départ est un corps pulvérulent mal défini et mal cristallisé (43); il faut cependant remarquer que même en étudiant un composé de structure bien déterminée (comme le CO_3Ca), les résultats à l'échelle moléculaire ne sont en fait que des hypothèses plus ou moins discutables.

En effet la cinétique des réactions de décomposition, et plus généralement des réactions produites en système hétérogène, n'a pas encore atteint le degré de développement auquel est parvenue la cinétique homogène; elle n'est encore en fait qu'au stade descriptif et permet simplement de décrire mathématiquement l'évolution du phénomène.

En conclusion, nous avons pu établir quelques résultats concernant la cinétique de décomposition du carbonate basique envisagé. Etant donnée la méconnaissance actuelle des phénomènes mis en jeu lors d'une décomposition thermique, ces résultats ne peuvent être que partiels et pourraient certes être complétés, en employant d'autres techniques plus élaborées permettant par exemple l'étude du phénomène complexe de nucléation. Cependant, nous avons essayé de dégager au cours de ce travail des idées théoriques qui sont d'applicabilité beaucoup plus générale que celle que nous en avons fait au cas particulier présentement étudié.

En effet, le cinéticien doit connaître les phénomènes perturbateurs susceptibles d'interférer avec la cinétique chimique afin de les éliminer et d'isoler le seul processus chimique. De même ces phénomènes jouent certainement un rôle prépondérant à l'échelle industrielle, et une bonne connaissance de ces perturbations est souhaitable.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.E. - CONLEY - Trans. A.I.M.E. 1942, 148, 330.
J.H. WERNICK - Min. Eng. ; 1954, 6, 730.
W.A. CUNNINGHAM - Ind. Eng. Chem. ; 1951, 43, 635.
- (2) J. ZAWADSKI & S. BRETSZNAJDER - Trans. Far. Soc. 1938, 34, 951.
- (3) Ch. SLONIM - Z. Elektrochem. 1930, 36, 439.
J. SPLICHAL, St. SKRAMOVSKY & J. GOLL - Coll, czech, chem. Comm. 1937, 9, 302.
- (4) H.T.S. BRITTON, S.J. GREGG & G. W. WINSOR - Trans. Far. Soc. 1952, 48, 63.
- (5) H. MAURAS - Bull. Soc. Chim. 1959, p. 260.
- (6) G. F. HUTTIG, H. KAPPEL - Koll. Zscht ; 1940, 91, 117 ; Angew. Chem. 1940, 53, 57.
R.N. HAUL, L.H. STEIN & J.W.L. de VILLIERS - Nature, 1953, 171, 619.
- (7) E.S. FREEMAN & B. CARROLL - J. Phys, Chem. 1958, 62, 394.
- (8) P. VALLET et A. RICHER - C.R. Acad. Sci. ; 1954, 238, 1020.
- (9) W. MASKILL & W.E. TURNER - J. Soc. Glass. Tech. ; 1932, 16, 80.
- (10) C.N. SATTERFIELD & F. FEAKES - A.I. Ch. E. Jour., 1959, 5, 115.
- (11) P.W.M. JACOBS & F.C. TOMPKINS - édité par W.E. GARNER "Chemistry of the solid State", 1ère édition Butterworths scientific publications ; 1955, Chap. 7, p. 184.
- (12) M.L. SMITH & B. TOPLEY - Proc. Roy. soc.1.931, A 134, 224.
- (13) W.E. GARNER & M.G. TANNER - J. Chem. Soc., 1930, 84, 47.
- (14) W.D. SPENCER & B. TOPLEY - J. Chem. Soc., 1929, 132, 2633.
- (15) B. TOPLEY - Phil. Mag. 1932, 14, 1080.
- (16) E. CREMER - Proc. Inter. Symposium on the réactivity of solids. Guthenburg. 1952 - p. 665.
E. CREMER, K. ALLGEUER, W. ASCHENBRENNER ; Radex Rundschau, 1953, 494.
- (17) J. FRANCOIS-ROSSETTI - Thèse - Paris - 1955.
- (18) B. GOUE - Thèse - Paris 1961.
- (19) M. PRETTRE - Introduction au colloque sur la structure et texture des catalyseurs. J, Chim. Phys. 1954, 51, 409.
- (20) C. DUVAL - Inorganic thermogravimetric analysis, Elsevier, Amsterdam 1953.
- (21) J. BERNARD - Bull. Soc. Chim. 1958, p. 146.
- (22) E. A. GULBRANSEN - Advances in catalysis, Academic press. inc. publishers. New-York. 1953, V, Chap. 3, p. 167.

- (23) T.N. RHODIN - *Advances in catalysis*, Academic press. Inc. publishers, New-York, 1953, V, Chap. 2 p. 55.
- (24) J. AIGUEPERSE et J.S. TEICHNER. *J. Chim. phys.*, 1961, 57, 636.
R. BACHELARD, Thèse, Lyon, 1959.
- (25) K. HONDA - *Sc. reports Tohoku, Imp. Univ.*, 1915, 4, 97.
- (26) M. GUICHARD. *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 62, 251, 381.
- (27) C.B. GOYANES - *Inf. de Quimica analitica* 1955, 9, p. 159.
- (28) S. GORDON et C. CAMPBELL - *Anal. Chem.*, 1960, 32, 271 - R.
G. GUIOCHON - *Chim. et Ind.*, 1960, 84, 734
- (29) L. JACQUE, G. GUIOCHON et P. GENDREL - *Bull. Soc. Chim.* ;
1961, p. 1061.
- (30) R. GOTTON - Thèse, Lyon, 1955.
- (31) E.P. HYATT - P. h. d., Depart. of Ceramics, University of Utah, U.S.A
1956.
- (32) P.W.M. JACOBS & F.C. TOMPKINS - édité par W.E. GARNER, *The Chemistry of the solid state*, 1ère édition, Butterworths scientific publications, London, 1955. Chap. 4, p. 107.
- (33) CH. FABRY - *Propagation de la chaleur*, collection Armand Colin, 2è édition, 1949, Paris, p. 70.
- (34) P. TURLIER - Thèse, Lyon, 1959, p. 23.
- (35) P. VALLET , Thèse, Paris, 1936.
- (36) M. GUICHARD - *Bull. Soc. Chim.* , 1926, 39, 1113.
- (37) I. LANGMUIR - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, 38, 2263.
- (38) M. AVRAMI - *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1103 ; 1940, 8, 212 ; 1941, 9, 177.
177.
- (39) K.L. MAMPEL - *Z. Phys. Chem.*, 1940, A 187, 43 et 235.
- (40) A.E. SIMCHEN - *J. Chim. phys.*, 1961, 51, 596.
- (41) G. VALENSI - Adsorption et cinétique hétérogène, Colloques internationaux du C.N.R.S., 1950, Intervention au sujet de la communication de J.M. DUNOYER p. 187.
- (42) B. DELMON - Thèse, Louvain, 1959.
- (43) S.J. GREGG & R.I. RAZOUK - *J. Chem. Soc.*, 1949 - S 36.
- (44) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, and H. EYRING - *Theory of rate process* Mac Graw Hill book, 1941.
- (45) R.D. SCHULTZ & A.O. DEKKER - *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 1095.
- (46) M. POLANYI & W.E. WIGNER - *Z. Phys. Chem.*, 1928, A139, 439.
- (47) W.D. SPENCER and B. TOPLEY - *J. Chem. Soc.*, 1929, 83, 2633.
R.S. BRADLEY, *Phil. Mag.*, 1931, 12, 290.
- (48) B. TOPLEY , *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A 136, 413.
- (49) G. HERDAM - *Small particle statistics*, Elsevier publishing company, Amsterdam, 1ère édition, 1953. Chap. 12 - p. 304.
- (50) E. BRUNNER & W. NERNST - *Z. Phys. Chem.* 1904, 47, 52.

- (51) A.H.M. ANDREASEN - The fineness of solids, Copenhagen, 1939.
- (52) F.P. BOWDEN & K. SINGH - Proc. Roy. Soc., 1954, A, 227, 22.
- (53) EYRING, POWELL, DUFFAY & PARLIN - Chem. review, 1949, 45, 69.
- (54) W. KOMATSU - J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. sect., 1954, 75, 1078.
- (55) I.S. KAINARSKII et N.A. SIDOROW - Zhur. Priklad. Khim., 1956, 29, 1785.
- (56) "Solid propellant rocket research" by Martin Summerfield Vol. I, 1960, Academic press (N.Y. and London).
- (57) S.Z. ROGINSKY - Trans. Far. Soc. ; 1938, 34, 959.
- (58) BARRET, de HARTOULARI et R. PERRET - C.R. Acad. Sc., 1959, 248, 2987,
- (59) G. HERDAN, "Small particle statistics", Elsevier publishing company Amsterdam, 1 ère édition.
- (60) M.T. TRAMBOUZE et B. IMELIK - J. Chim. Phys. 1960, page 656.
- (61) R.S. BRADLEY, J. COLVIN & J. HUME - Proc. Roy. Soc., 1932, 137 A, 531.
- (62) VANT-HOFF - Etude de dynamique chimique, 1884.
- (63) N. SEMENOFF - Z. Phys. 1928, 42, 571. Chemical kinetics and chain reactions Oxford 1935 Chap. 17.
- (64) O.M. TODES, Acta Physicochimica U.R.S.S. ; 1936, 5, 785.
- (65) D.A. FRANK-KAMENETSKII - C.R. Acad. Sci. U.R.S.S., 1938, 18, 413. J. Phys. Chem. U.S.S.R., 1939, 13, 738.
- (66) RICE - J. Chem. phys., 1940, 8, 729.
- (67) A.J.B. ROBERTSON - Third Symposium on combustion flame and explosion phenomena, Williams and Wilkins, Baltimore, 1949, p. 545.
- (68) C.C. FURNAS - Ind. Eng. Chem., 1931, 23, 534.
- (69) J. WUHRER - Chemie Ing. technik, 1958, 30, p. 19.
- (70) J.A. COOPER & W.E. GARNER, Proc. Roy. Soc., 1940, A 174, 487,
- (71) W.M.T. ANOUS, R.S. BRADLEY & J. COLVIN - J. Chem. Soc., 1951, p. 3348.
- (72) H.P. GURNEY & J. LURIE - Ind. Eng. Chem. 1923, 15, 1170,
- (73) R.T. HASLAM & V.C. SMITH - Ind. Eng. Chem., 1928, 20, 170.
- (74) H.S. CARSLAW & J.C. JAEGER - "Conduction of heat in solids", Clarendon press Oxford 1947,
- (75) L.R. INGERSOLL, O.J. ZOBEL & A.C. INGERSOLL - " Heat conduction " Mac Graw Hill book Company inc. (N.Y.) 1948.
- (76) P.A. LONGWELL - A.I. Ch. E. Jour., 1958, p. 53.
- (77) N.F.H. BRIGHT & W.E. GARNER - J. Chem. Soc., 1934, p. 1872.
W.E. GARNER & W.R. SOUTON - J. Chem. Soc., 1935, p. 1705,
J.A. COOPER & W.E. GARNER - Trans. Far. Soc., 1936, 32, 1739.
W.E. GARNER - Trans. Far. Soc., 1938, 34, 940.
A. WISCHIN - Proc. Roy. Soc., 1939, A 172, 314.

- (78) P. GRAY & M. J. HARPER - Proceedings of the fourth international symposium on the reactivity of solids. Amsterdam 1960 - édité by J.H. de BOER - Elsevier publishing company 1961 p. 283.
- (79) F. A. CLELAND & R.H. WILHELM - A. I. Ch. E. Jour., 1956, 2, 489.
- (80) R.C.L. BOSWORTH - Phil. Mag., 1948, 39, 847.
- (81) P.V. DANCWERTS - Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 1460.
- (82) A. WHEELER - Advances in catalysis, Academic press. inc. publishers, 1951, III, p. 250.
- (83) ZELDOVICH - Zhur. Fiz. Khim. 1940, 14, 1229.
- (84) W. JOST - Chem. Eng. Sci., 1953, 2, 199.
- (85) C.R. WILKE & Al. - Ind. Eng. Chem. 1961, 53, 925, Nov. N° 11.
- (86) D.A. FRANK-KAMENETSKII - Diffusion and heat exchange in Chemical kinetics. Princeton University press (New-Jersey) 1955.
- (87) L. BIRCUMSHAW and A.C. RIDDIFORD - Quart. Review, 1952, 6, 157.
- (88) W. JOST - Diffusion in solids, liquids, gases - Academic press. Inc. Publishers (New-York) 1952.
- (89) S.M. WALAS - Reaction Kinetics for chemical Engineers, Mac Graw Hill book Company Inc. New-York, Toronto, London. 1959.
- (90) J. M. DUNOYER - Thèse, Paris, 1950.
Adsorption et Cinétique Hétérogène. XIX, 1949. Colloques Internationaux du C.N.R.S. 1950 p. 175. J. Chim. Phys. 1950, p. 291.
- (91) J.L. ABEGG, G. PANNETIER - Communication à la Société Chimique de France. Bull. Soc. Chim. 1961, p. 2210.
- (92) B. DELMON - Bull. Soc. Chim, 1961, p. 590.
- (93) G. PARRAVANO - J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1194.
- (94) R.P. MARCELLINI et S.J. TEICHNER - J. Chim. Phys., 1961, 56, 625.
- (95) G. URBAIN et Ch. BOULANGER - C.R. Acad. Sci. 1912, 155, 1247, 1612.
1913, 156, 135.
- (96) L.G. RUIPEREZ - Thèse. Universidad de Salamanca, 1958.
- (97) P. BARRET et L. BONNETAIN - Bull. Soc. Chim., 1961, p. 576.
- (98) D.A. FRANK-KAMENETSKII - Diffusion and heat exchange in chemical kinetics, Princeton University Press, New-Jersey, 1955 p. 96.
- (99) H. HASIMOTO, E. OZAWA, F. MIGAGI - J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 1960, 63, 780.
- (100) N.V.S. KNIBBS - Lime and Magnesia - Ernest Bean Ltd. London p. 102.

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen. M. ZAMANSKY

T	G. JULIA	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
T	DE BROGLIE	Théories physiques
T	PRENANT	Anatomie et Histologie comparées
T	GRASSE	Evolution des êtres organisés
T	PREVOST	Chimie organique
T	CHAUDRON	Chimie appliquée
T	WYART	Minéralogie et Cristal.
T	TEISSIER	Zoologie
T	MANGENOT	Biologie Vég. (Orsay)
T	AUGER	Physique quantique et Relativité
T	MONNIER	Physiologie Générale
T	PIVETEAU	Paléontologie
T	ROCARD	Physique (E.N.S.)
T	CARTAN	Mathématiques (E.N.S.)
T	LAFITTE	Chimie générale
T	FAVARD	Géométrie supérieure
T	COULOMB	Physique du Globe
T	M ^{le} COUSIN	Biologie Animale (SPCN)
T	CHRETIEN	Chimie minérale
T	DRACH	Zoologie
T	KASTLER	Physique (E.N.S.)
T	EPHRUSSI	Génétique
T	RIVIERE	Géologie SPCN et sédim.
T	GAUTHERET	Biologie Vég. (P.C.B.)
T	R. LUCAS	Recherches Physiques
T	A. THOMAS	Biologie cellulaire
T	ARNULF	Optique appliquée
T	MORAND	Physique Enseignement
T	SOLEILLET	Physique (P.C.B.)
T	FORTIER	Mécanique exp. des Fluides
T	DANJON	Astronomie
T	PETIT	Biologie maritime
T	QUENEY	Météorologie et dynamique atmosphérique
T	GALLIEN	Embryologie
T	EICHHORN	Botanique
T	DE CUGNAC	Biologie Végétale (SPCN)
T	M ^{le} CAUCHOIS	Chimie physique
T	THELLIER	Physique du Globe
T	L'HERITIER	Biologie Générale (Orsay)
T	GRIVET	Radioélectricité (Orsay)
T	PONCIN	Mécanique Générale
T	DUBREIL	Arithmétique et théorie des Nombres
T	QUELET	Chimie Organique
T	CAGNIARD	Géophysique appliquée
T	CHAMPETIER	Chimie macromoléculaire
T	CUVILLIER	Micropaléontologie
T	JUNG	Pétrographie
T	TRILLAT	Microscopie et diffraction électronique
T	WIEMANN	Chimie organique et struc.
T	JACQUINOT	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
T	VASSY	Physique de l'atmosphère
T	DESTOUCHES	Théories physiques
T	AMIEL	Chimie générale
T	HOCART	Minéralogie et Cristallog.
T	J.P. MATHIEU	Physique (Optique)

T	COUTEAUX	Biologie animale (P.C.B.)
T	MAY	Zoologie (Orsay)
T	CHOQUET	Théorie des fonctions et Topologie
T	FELDMANN	Biologie Végétale marine
T	GUINIER	Physique des Solides (Orsay)
T	JOST	Physiologie comparée
T	FORTET	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
T	SCHWARTZ	Calcul diff. et Intégral
T	CHOUARD	Physiologie Végétale
T	MALAVARD	Aviation (Techn. Aéronaut.)
T	BRELOT	Calcul diff. et intégral
T	NORMANT	Synthèse organique générale
T	BENARD	Chimie Minérale
T	BUVAT	Botanique (E.N.S.)
T	DUGUE	Statistiques Mathématiques
T	SOULAIRAC	Psychophysiologie
T	ULRICH	Physiologie Végétale
T	MARECHAL	Optique théorie et Appl.
T	KIRRMANN	Théories Chimiques
T	CHADEFAUD	Botanique
T	Mlle LE BRETON	Physiologie de la nutri.
T	SALEM	Mathématiques générales
T	LELONG	Applic. de l'analyse à la géométrie
T	DEVILLERS	Anatomie et Histologie Comp.
T	EHRESMANN	Topologie Algébrique
T	FRANÇON	Physique (S.P.C.N.)
T	GLANGEAUD	Géographie phys. et Géologie dynamique
T	GODEMENT	Mathématiques (M.P.C.)
T	PISOT	Tech. Mathém. de la Phys.
T	ROCH	Géologie
T	SCHATZMAN	Astrophysique
T	TERMIER	Paléontologie stratig.
T	ZAMANSKY	Mathématiques générales
T	LENNUIER	Physique (M.G.P.)
T	RIZET	Génétique (Orsay)
T	ROUTHIER	Géologie appliquée
T	Mme TONNELAT	Physique Théorique
T	DIXMIER	Mathématiques (M.P.C.)
T	SOUCHAY	Chimie générale
T	AIGRAIN	Electrotechnique géné.
T	BRUSSET	Chimie systématique
T	M. LEVY	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
T	Mme CHAIX	Chimie biologique
	Mme HUREL - PY	Biologie Végétale (PCB)
T	PIAUX	Chimie (M.P.C.)
T	BRUN	Mécan. théorique des Fluides
T	LEDERER	Chimie biologique
T	Mme DUBREIL	Mathématique (Agrégation)
T	Mme LELONG	Mathématiques (E.N.S.)
T	BELLAIR	Géologie (S.P.C.N.)
T	COTTE	Physique électricité
T	DUBOIS J.E.	Chimie organique
T	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)
T	A. MICHEL	Chimie Minérale (Orsay)
T	OLMER	Energétique générale
T	ROUAULT	Electricité (Orsay)
T	GAUTHIER	Mécanique appliquée
T	BARCHEWITZ	Chimie Physique
T	BROSSEL	Physique atomique
	BUSER	Physiologie comparée
	CAMUS	Physiologie Vég. BMPV
T	CASTAING	Physique (Orsay)
T	CURIEN	Minéralo. et Cristallog.
T	MOYSE	Physiologie Végé. (Orsay)
	NOIROT	Evolution des Etres Org.
T	PANNETIER	Chimie générale (Orsay)
T	POSSOMPES	Zoologie
T	PULLMANN	Chimie théorique
T	TEILLAC	Physique Nucl. et Radio-activité
T	TONNELAT	Biologie Physico-chim.
T	VILLE	Econométrie
T	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)

T	DODE	Chimie (Orsay)
T	FREYMAN	Recherches Physiques
T	GUINOCHET	Biol. Vég. SPCN (Orsay)
T	ROLLET	Chimie (P.C.B.)
T	Mlle JOSIEN	Chimie S.P.C.N.
T	CHEVALLEY	Géométrie algébrique et théorie des groupes
T	ARNOULT	Electronique (Orsay)
T	CHAPELLE	Physique (Orsay)
T	DELANGE	Mathématiques (Orsay)
T	DENY	Mathématiques Génér. Orsay
T	GERMAIN	Mécan. théor. des fluides
T	G. LUCAS	Géologie
T	ALLARD	Chimie Physique
T	BERTHELOT	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
T	BRICART	Météorologie et phys. de l'Atmosphère
	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysologie
	FRIEDEL	Physique des Solides (Ors.)
	M. JULIA	Etudes des Moléculaires naturelles complexes
T	LENDER	Biol. Animale (SPCN) Orsay
	MAGAT	Physico-chimie des radio-éléments
T	Melle QUINTIN	Electrochimie
T	MONOD	Chimie du métabolisme
T	BENOIT	Physiol. Anim. (Orsay)
T	DE POSSEL	Analyse numérique
T	CHARLOT	Chimie analytique
T	HAISSINSKY	Radiochimie
T	LEMEE	Physiol. Vég. BMPV(Orsay)
T	GUERIN	Chimie M.P.C. (Orsay)
	CHATELET M.	Chimie (P.C.B.)
T	JEAN	Physique Nucléaire (Orsay)
T	MATTIER	Physique S.P.C.N.
	L. MICHEL	Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
	BERGERARD	Zoologie (Orsay)
	BERTIN	Electronique (Orsay)
	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
	Mme COUTURE	Thermodynamique et Méc. Physique
	ELLENBERGER	Géologie appl. s/le terr.
	FRANC	Biol. Animale (P.C.B.)
	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
	STOLKOWSKI	Physiologie générale
	ACHER	Chimie Biol. (Orsay)
	BAUDOUIN	Biologie animale P.C.B.
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
	BOURREAU	Botanique
	D. CURIE	Physique (M.G.P.)
	DURAND-DELGA	Géologie
T	FREON	Chimie organique (Orsay)
	HELLER	Physiologie végétale
	TORTRAT	Calcul des Probabilités
	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
T	MAGNAN	Physique (S.P.C.N.)
T	DAUDEL	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
	Mlle FOURCROY	Biol. Végétale (SPCN)
	Mme CHOQUET-BRUHAT	Méc. Analytique et Méc. céleste
	Mlle VEIL	Physiologie Générale
T	LWOFF	Microbiologie
T	SIESTRUNCK	Mécan. Phys. et Expér.
T	LACOMBE	Métallur. des métaux Nucl.
T	BROCHARD	Physique P.C.B. (Orsay)
T	CABANNES	Mécanique générale
T	LESIEUR	Mathématiques MPC (Orsay)
T	MAZET	Mécanique générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique
	COMOLET	Mécanique des Fluides
	CORABOEUF	Physiologie Animale
	DELLOUE	Physique de l'exosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLO	Biologie Animale P.C.B.

	J. JULLIEN	Chimie P.C.B.
	MALGRANGE	Techn Math, de la Phys.
	OLIVIER	Antropologie
T	NOZERAN	Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	Physique ENS. (Orsay)
T	CHEVAUGEON	Botanique (Orsay)
T	KAHANE	Mathématiques (Orsay)
T	SAMUEL	Math. ENS. féminines
T	KOURCANOFF	Astronomie (Orsay)
T	THIRY	Mécanique céleste

SECRETAIRE GENERAL R. POULLAIN

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

" Résonance paramagnétique. Application en Chimie minérale "

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Décembre 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

